

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**BEST AVAILABLE COPY**

**Aktenzeichen:** 102 61 852.6

**Anmeldetag:** 20. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** Atotech Deutschland GmbH, Berlin/DE

**Bezeichnung:** Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen und dessen Herstellungsverfahren, saures Bad zur elektrolytischen Abscheidung eines Kupferniederschlages, enthaltend die oligomeren Phenaziniumverbindungen, sowie Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlages mit einem Gemisch enthaltenden Bad

**IPC:** C 07 D, C 25 D, H 01 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Letang

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen und dessen Herstellungsverfahren, saures Bad zur elektrolytischen Abscheidung eines Kupferniederschlags, enthaltend die oligomeren Phenaziniumverbindungen, sowie Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags mit einem das Gemisch enthaltenden Bad**

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen und dessen Herstellungsverfahren, ein saures Bad zur elektrolytischen Abscheidung eines Kupferniederschlags, enthaltend die oligomeren Phenaziniumverbindungen, sowie ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags mit einem das Gemisch enthaltenden Bad. Das erfindungsgemäße Gemisch ist als Bestandteil in Verkupferungsbädern einsetzbar, um insbesondere hochglänzende, eingeebnete Kupferniederschläge zur Erzeugung dekorativer Oberflächen herzustellen. Außerdem kann das Gemisch als Bestandteil in Verkupferungsbädern auch eingesetzt werden, um in Leiterplatten enthaltene Mikrosacklöcher selektiv und vollständig mit Kupfer zu füllen. Ferner kann das Gemisch als Bestandteil in Verkupferungsbädern auch eingesetzt werden, um einen Kupferniederschlag auf mit Vertiefungen versehenen Halbleitersubstratoberflächen bei der Herstellung von integrierten Schaltungen zu erzeugen, wobei die gesamte Halbleitersubstratoberfläche gleichmäßig mit Kupfer überzogen wird.

Zur Abscheidung glänzender Kupferoberflächen werden den meisten sauren Kupferelektrolyten in der Regel organische Additive in geringen Mengen zugesetzt, um statt einer kristallin-matten Abscheidung glänzende Kupferschichten zu erhalten. Hierbei werden häufig eine Verbindung oder eine Kombination aus mehreren Verbindungen von Zusatzstoffen, wie Polyethylenglykolen, Thioharnstoffen nebst deren Derivaten, Thiohydantoin, Thiocarbaminsäureestern, sowie Thiophosphorsäureestern, zugesetzt. Allerdings besitzen die genannten Additive heutzutage keinerlei Bedeutung mehr, da die Qualität der so erhalte-

nen Kupferschichten den heutigen Anforderungen in keiner Weise mehr genügt. Die so erhaltenen Überzüge sind entweder zu spröde, oder sie besitzen eine mangelhafte Glanzerscheinung und ungenügende Einebnung.

- 5 Seit langem ist der Einsatz bestimmter Safranine und der Derivate dieser Safranine zur Erzeugung glänzender Kupferschichten bekannt, die gemäß DE-PS 947 656 als alleinige Additive verwendet werden, beispielsweise von Dimethylsafraninazodimethylanilin, von Diethylsafraninazodimethylanilin, von Janusgrau und von Safraninazonaphthol. Außerdem ist auch bekannt, diese
- 10 Verbindungen in Kombination mit anderen Zusatzstoffen zu verwenden.

- In DE-AS 1 004 880 ist die Kombination von Diethyltolusafraninazodimethylanilin, Diethyltolusafraninazophenol, Toluosafraninazonaphthol oder Dimethyltolusafraninazodimethylanilin oder von Phenosafranin, Toluosafranin, Fuchsia,
- 15 Amethystviolett, Mauvein, Diethyltolusafranin oder Dimethyltolusafranin mit Thioharnstoff und Thioharnstoffderivaten zur Abscheidung von glänzenden, eingeebneten Kupferüberzügen vorgeschlagen worden und in Patent Abstract of Japan zu JP 60-056086 A die Kombination eines Phenazinfarbstoffes mit Mono- oder Disulfiden, beispielsweise (3-Natriumsulfopropyl)-disulfid und Bis-
- 20 (3-natriumsulfoethyl)-disulfid, und Polyethern zur Abscheidung hochglänzender, eingeebneter und duktiler Kupferschichten. Die Vorschläge in DE-PS 947 656, DE-AS 1 004 880 und Patent Abstract of Japan zu JP 60-056086 A führen jedoch lediglich zu Kupferüberzügen mit unbefriedigenden Eigenschaften.

- 25 Ferner wurde der Einsatz von Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensaten als Additive zu sauren Verkupferungsbädern beschrieben: In DE-AS 1 152 863 sind Vorkondensate von Thioharnstoff-Formaldehyd als einzigem Einebner in dem Bad beschrieben. Als Grundglänzer enthalten die beschriebenen Bäder Verbindungen vom Typ der Dithiocarbaminsäurederivate. In DE-AS 1 165 962 wird
- 30 die Verwendung von Vorkondensationsprodukten aus Thioharnstoff, Formaldehyd und einer Verbindung mit mindestens zwei  $\text{NH}_2$ -Gruppen in einem sauren Bad zur Herstellung einebnender Kupferüberzüge beschrieben. Das Bad ent-

hält weiterhin Grundglänzer.

In DE-AS 1 218 247 ist ein saures elektrolytisches Kupferbad zur Herstellung hochglänzender, eingeebneter Kupferüberzüge angegeben, das in Wasser schwer lösliche Verbindungen enthält, die im Molekül Thiocarbonylgruppen und Aryl- oder Aralkylreste im Verhältnis 1 : 1 aufweisen, wobei diese beiden Gruppen durch aneinander gebundene oder auch durch Bestandteile eines Ringsystems bildende Heteroatome getrennt sind. Es handelt sich hierbei beispielsweise um aromatische N-Monosubstitutionsprodukte des Thiosemicarbazids, ferner um Thiosemicarbazone aromatischer Aldehyde, Derivate des Thiocarbonylhydrazids, um heterocyclische Verbindungen mit einer Thiocarbonylgruppe, um Thiuram-mono- und -polysulfide, um Dixanthogen-mono- und -polysulfide und um Hydrazindithiocarbonamide. Diese Verbindungen können zusammen mit Derivaten von Sulfonen und Sulfoxiden der Formel  $RR'N-CS-S-(CH_2)_n-SO_x-R''$  verwendet werden.

Obwohl auch mit den in DE-AS 1 152 863, DE-AS 1 165 962 und DE-AS 1 218 247 offenbarten Additiven glänzende Kupferoberflächen erhalten werden können, entsprechen sie aufgrund ihres mangelhaften Einebnungsverhaltens nicht den heutigen Praxisanforderungen.

Des Weiteren ist die Anwendung von Polyalkyleniminen mit organischen Thioverbindungen bekannt geworden: In DE-AS 1 246 347 ist angegeben, dass ein oder mehrere geradkettige oder verzweigte Polyalkylenimine oder deren funktionelle Derivate zur Erzeugung glänzender, einebnender und dekorativ ansprechender Kupferüberzüge vorteilhaft sind, wobei Glanz auch in einem erweiterten Stromdichtebereich erreichbar ist. Als funktionelle Derivate werden insbesondere die Salze der Polyalkylenimine und deren Umsetzungsprodukte mit Kohlendioxid, Kohlensäureestern, Alkylhalogeniden oder Fettsäuren genannt. Diese Stoffe können in dem Bad zusammen mit anderen üblichen Glanzbildnern und/oder Netzmitteln eingesetzt werden.

Ferner werden in DE-AS 1 521 062 Badzusammensetzungen vorgeschlagen, die ein organisches mindestens eine Sulfonsäuregruppe enthaltendes Sulfid sowie, im Gemisch damit oder chemisch gebunden, einen Polyether enthalten, der mindestens drei, vorzugsweise sechs Sauerstoffatome enthält und frei ist von aliphatischen Kohlenwasserstoffketten mit mehr als sechs C-Atomen. Diese Bäder ermöglichen die Abscheidung von glatten, glänzenden und duktilen Kupferschichten. Als bevorzugte Polyether werden 1,3-Dioxolanpolymerisate mit einem Molekulargewicht von mindestens 296, vorzugsweise von etwa 5000, genannt. In Kombination mit den genannten Badadditiven können auch Phenazinfarbstoffe eingesetzt werden, beispielsweise Diethylphenosafraninazodimethylanilin, Dimethylphenosafraninazodimethylanilin, Diethylphenosafraninazophenol und Dimethylazo-(2-hydroxy-4-ethylamino-5-methyl)-benzol. Die Phenazinfarbstoffe ermöglichen eine hohe Einebnung und einen weiten Bereich einer glänzenden Abscheidung.

15

Die in DE-AS 1 246 347 und DE-AS 1 521 062 beschriebenen Kupferelektrolyte erlauben jedoch nicht den Einsatz einer höheren kathodischen Stromdichte. Außerdem können die abgeschiedenen Kupferoberflächen nur nach einer vorausgegangenen Zwischenbehandlung vernickelt werden.

20

Weiterhin ist in US 4,551,212 A die Verwendung einer Kombination von Janus-Grün B oder Janus Schwarz R mit Safranin T zur Abscheidung von Kupferschichten, die im  $\mu\text{m}$ -Bereich bearbeitbar sind, offenbart. Die Eigenschaften dieser Schichten sind im Hinblick auf die Korngröße und Härte optimiert. Außerdem genannten Phenazinfarbstoffen kann das Bad ferner ein Netzmittel sowie spannungsvermindernde Stoffe, beispielsweise Bis-(3-sulfopropylidisulfid)-Dinatriumsalz, enthalten.

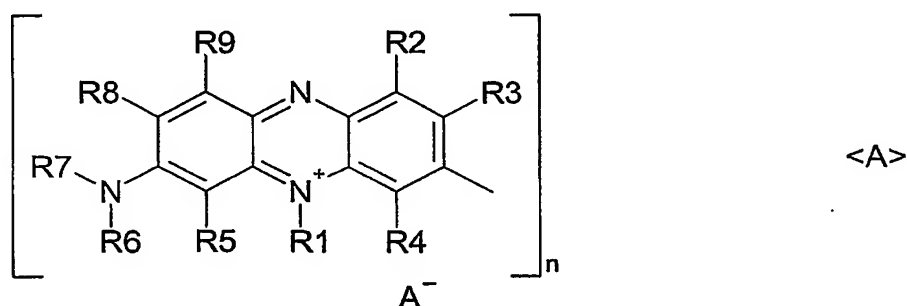
25

Darüber hinaus ist die Verwendung von hydroxylierten und halogenierten Safraninfarbstoffen in Patent Abstracts of Japan zu JP 60-056086 A beschrieben worden.

30

Die in US 4,551,212 A und in Patent Abstracts of Japan zu JP 60-056086 A angegebenen Additive zeigen wie die übrigen vorstehend angegebenen Dokumente nur Ergebnisse mit schlechter Brillanz und Einebnung.

- 5 In DE-AS 20 28 803 und DE-AS 2 039 831 ist erstmalig die Verwendung polymerer Phenaziniumverbindungen mit der allgemeinen chemischen Formel <A> beschrieben worden:



- 10 in der  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, niederes Alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Aryl und  $R^5$  und  $R^8$  außerdem mono- oder polymere Phenaziniumkationen, A einen Säurerest und n eine ganze Zahl von 2 bis 100 darstellen. Zur Herstellung dieser Verbindungen wird gemäß DE-AS 20 39 831
- 15 von einem schwefelsauren Amin, beispielsweise 2-Methyl-3-amino-6-dimethyl-amino-9-phenyl-phenazoniumsulfat, ausgegangen. Dieses wird mit Schwefelsäure bei  $-5^\circ\text{C}$  mit Nitrosylschwefelsäure und salpetriger Säure diazotiert. Die Reaktionslösung wird nach Zerstörung der salpetrigen Säure auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Base neutralisiert.

20

Die Abscheidung glänzender und eingeebneter Kupferüberzüge ist bei der Anwendung dieser Verbindungen in einem sauren Verkupferungselektrolyten zwar grundsätzlich möglich. Allerdings zeigen sich oft stark schwankende Ergebnisse bei der Verkupferung.

25

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachtei-

- le der bekannten Kupferbäder zu umgehen und insbesondere Additive zu finden, mit denen besonders gleichmäßige und brillante, d.h. hochglänzende, sowie eingeebnete und duktile Kupferüberzüge reproduzierbar herstellbar sind. Außerdem soll es auch möglich sein, die Kupferschichten hochglänzend, eingeebnet und duktil bei Anwendung einer relativ hohen Stromdichte zu erzeugen. Die Zusammensetzung eines derartigen Kupferabscheidebades soll über einen langen Zeitraum bei einem Badbetrieb konstant ermöglichen, dass die Kupferschichten in der gewünschten Qualität erhalten werden.
- 10 Das Problem wird gelöst durch das Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach Anspruch 1, das Verfahren zur Herstellung des Gemisches der Verbindungen nach Anspruch 15, das saure Bad zur elektrolytischen Abscheidung eines Kupferniederschlages, in dem das erfindungsgemäße Gemisch der oligomeren Phenaziniumverbindungen enthalten ist, nach Anspruch 22 sowie
- 15 das Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlages mit einem das Gemisch enthaltenden Bad nach Anspruch 26. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.
- 20 Das erfindungsgemäße Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen kann vorteilhaft in einem Bad zur elektrolytischen Herstellung eines hochglänzenden, eingeebneten Kupferniederschlages zur Erzeugung dekorativer Oberflächen verwendet werden. Ferner kann das Gemisch auch vorteilhaft in einem Verkupferungsbad zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlages auf Leiterplatten eingesetzt werden, wobei der Kupferniederschlag in den Leiterplatten enthaltene Mikrosacklöcher selektiv und vollständig auffüllt. Darüber
- 25 hinaus kann das Gemisch auch vorteilhaft in einem Verkupferungsbad zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlages auf mit Vertiefungen versehenen Oberflächen von Halbleitersubstraten (Wafers) bei der Herstellung von integrierten Schaltungen, insbesondere auf Oberflächen mit Vertiefungen
- 30 mit hohem Aspektverhältnis, eingesetzt werden. Dabei wird der Kupferniederschlag gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche des Halbleitersubstrats erzeugt.

Unter erfindungsgemäßen Gemischen oligomerer Phenaziniumverbindungen mit einer der allgemeinen chemischen Formeln <I> und <II> werden nachfolgend und in den Ansprüchen Gemische oligomerer Phenaziniumverbindungen verstanden, die entweder ausschließlich mindestens eine der genannten oligomeren Phenaziniumverbindungen mit einem Oligomerisationsgrad von 2 oder 3 enthalten, oder Gemische, die zusätzlich zu diesen Gemischen in geringem Umfange auch höhere oligomere Phenaziniumverbindungen mit einem Oligomerisationsgrad von mindestens 4 enthalten. Gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten letztere Gemische die höheren oligomeren Phenaziniumverbindungen mit einem Oligomerisationsgrad von mindestens 4 in einem Anteil von weniger als 20 Mol-%. Jedenfalls sind erfindungsgemäße Gemische mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren herstellbar. Im Gegensatz hierzu sind die erfindungsgemäßen Gemische mit dem in DE-AS 20 28 803 und DE-AS 20 39 831 beschriebenen Herstellungsverfahren nicht zugänglich, da dort insbesondere oligomere Phenaziniumverbindungen mit einem Oligomerisationsgrad von  $> 3$  (mit einem Gehalt von mehr als 20 Mol-%) entstehen.

Sofern nachfolgend und in den Ansprüchen niederes Alkyl erwähnt wird, handelt es sich vorzugsweise um  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, also um Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl und *tert*-Butyl. Sofern nachfolgend und in den Ansprüchen substituiertes Alkyl erwähnt wird, handelt es sich vorzugsweise um mit Sulfo oder Carboxyl substituiertes Alkyl.

Sofern nachfolgend und in den Ansprüchen Aryl erwähnt wird, handelt es sich vorzugsweise um Phenyl oder um polycyclische Aromaten, beispielsweise um Naphthyl-1 und Naphthyl-2, wobei diese Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sein können. Für den Fall, dass diese Reste substituiert sind, handelt es sich insbesondere um mit Alkyl substituierte Arylreste, vorzugsweise substituiert mit niederem Alkyl, Halogen, Hydroxy, Amino, wobei Amino für  $NH_2$ ,  $NHR$  oder  $NR'R''$  ist, wobei R, R' und R'' wiederum niederes Alkyl sein können, Nitril,



Thiocyanat und Thiol. Phenyl kann insbesondere in 2-, 4- und 6-Stellung substituiert sein.

5 Sofern nachfolgend und in den Ansprüchen Heteroaryl erwähnt wird, handelt es sich vorzugsweise um Pyridinyl, Chinolinyl und Isochinolinyl.

10 Sofern nachfolgend und in den Ansprüchen COO-Ester und SO<sub>3</sub>-Ester erwähnt werden, handelt es sich vorzugsweise um Carbonsäureester der niederen Alkohole, beispielsweise um COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> usw. bzw. um Sulfonsäureester der niederen Alkohole, beispielsweise um SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> usw. Unter niederen Alkoholen werden C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohole verstanden, also Methanol, Ethanol, *n*-Propanol, *iso*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol und *tert*-Butanol. Unter COO-Salzen und SO<sub>3</sub>-Salzen werden nachfolgend und in den Ansprüchen Carbonsäuresalze bzw. Sulfonsäuresalze, also insbesondere die Alkali-, Erdalkali-,  
15 Aluminium- und Kupfersalze verstanden, beispielsweise Na<sup>+</sup>COO<sup>-</sup> bzw. Cu<sup>2+</sup>(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>.

20 Sofern nachfolgend und in den Ansprüchen Halogen erwähnt wird, so handelt es sich um Fluor, Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise um Chlor.

Für die Zwecke der Nummerierung der Skelett-Kohlenstoffatome in den Phenazinium-Monomereinheiten wird nachfolgend und in den Ansprüchen von der IUPAC-Nomenklatur ausgegangen, wobei im Zweifel allerdings die ausdrücklich  
mittels chemischer Strukturformeln angegebenen Strukturen Vorrang genießen.

25 Das der Erfindung zugrunde liegende Problem wird erfindungsgemäß durch ein neuartiges Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen gelöst, die in einem sauren Kupferabscheideelektrolyten vorteilhaft einsetzbar sind.

30 Das erfindungsgemäße Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen ist mit einem Herstellungsverfahren erhältlich, bei dem in einer Eintopfreaktion eine monomere Phenaziniumverbindung oder ein Gemisch mehrerer monomerer

Phenaziniumverbindungen diazotiert und die entstandenen Diazoniumverbindungen zu dem Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen verkocht werden.

- 5 Dagegen ist das erfindungsgemäße Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen mit dem in DE-AS 20 28 803 und DE-AS 20 39 831 beschriebenen Herstellungsverfahren nicht erhältlich. Vielmehr ist festgestellt worden, dass das erfindungsgemäße Gemisch nur durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren hergestellt werden kann.

10

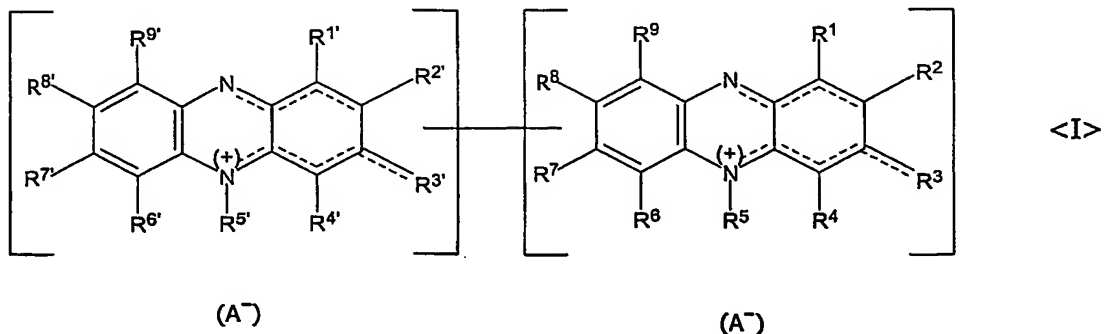
Die oligomeren Phenaziniumverbindungen in dem erfindungsgemäßen Gemisch sind dadurch gekennzeichnet, dass sie dimer oder trimer sind und

1. dass sie insbesondere ein oder mehrere Hydroxygruppen oder besser Halogenatome enthalten können,
- 15 2. und/oder dass vorzugsweise nicht jede Phenazin-Monomereinheit eine Ladung tragen muss,
3. und/oder dass die Verbindungen im Molekül bevorzugt unterschiedliche Phenazin-Monomereinheiten enthalten können.

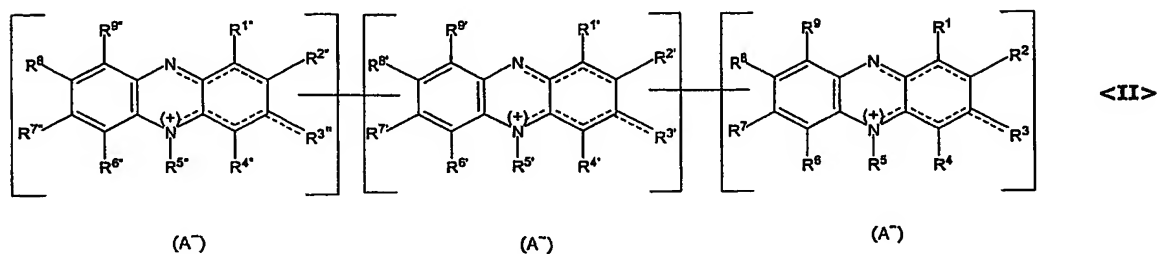
20

Die Erfindung ist daher insbesondere dadurch charakterisiert, dass das Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen mindestens eine Phenaziniumverbindung enthält, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend zwei Monomereinheiten enthaltende Verbindungen gemäß der nachstehenden allgemeinen chemischen Formel <I>:

25



und drei Monomereinheiten enthaltende Verbindungen gemäß der nachstehenden allgemeinen chemischen Formel <II>:

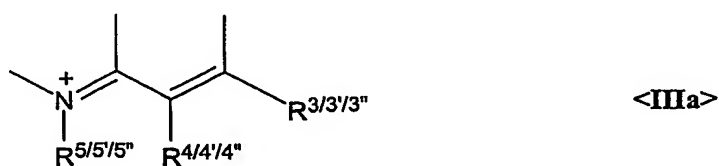


5

sowie weitere oligomere Phenaziniumverbindungen. Für den Fall, dass das erfindungsgemäße Gemisch ausschließlich die Verbindungen mit den allgemeinen chemischen Formeln <I> und <II> enthält, handelt es sich bei den weiteren oligomeren Phenaziniumverbindungen ebenfalls um zwei und/oder drei Monomereinheiten enthaltende oligomere Phenaziniumverbindungen. Die weiteren oligomeren Phenaziniumverbindungen können in diesem Fall auch mit den die vorgenannten allgemeinen chemischen Formeln <I> und <II> aufweisenden Phenaziniumverbindungen identisch sein. Für den Fall, dass das erfindungsgemäße Gemisch nicht ausschließlich die Verbindungen mit den allgemeinen chemischen Formeln <I> und <II> enthält sondern auch andere oligomere Phenaziniumverbindungen, handelt es sich bei den weiteren oligomeren Phenaziniumverbindungen um Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von 4 oder mehr. Diese weiteren Verbindungen können insbesondere die in den vorgenannten allgemeinen chemischen Formeln <I> und <II> angegebenen Substitutionsmuster in den jeweiligen Monomereinheiten aufweisen.

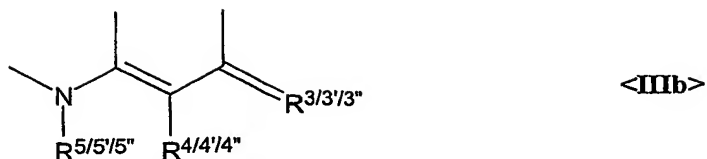
20

Die Struktureinheit  $N(R^{5/5'/5''})CC(R^{4/4'/4''})C(R^{3/3'/3''})$  hat darin die Bedeutung einer der folgenden allgemeinen chemischen Formeln <IIIa> oder <IIIb>:



25

oder



In den allgemeinen chemischen Formeln <I> und <II> haben  $R^1, R^2, R^3, R^4,$   
 $R^6, R^7, R^8, R^9, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}, R^{9'}, R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{6''}, R^{7''}, R^{8''}$   
 und  $R^{9''}$  unabhängig voneinander jeweils eine der folgenden Bedeutungen:

Wasserstoff, Halogen, Amino, wobei Amino insbesondere unsubstituiert oder  
 mit niederem Alkyl substituiert sein kann, ferner OH, CN, SCN, SH, COOH,  
 COO-Salz, COO-Ester,  $SO_3H$ ,  $SO_3$ -Salz,  $SO_3$ -Ester, niederes Alkyl, wobei das  
 Alkyl auch substituiert sein kann, Aryl und Heteroaryl. Außerdem können diese  
 Reste auch eine einfache Bindung darstellen, die die einzelnen Monomerein-  
 heiten jeweils untereinander verbinden. Da die Verknüpfungsstelle der jeweili-  
 gen Monomereinheiten untereinander für die Wirkung des erfindungsgemäßen  
 Gemisches in einem Verkupferungsbad nicht entscheidend ist, kann jeder der  
 genannten Reste  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}, R^{9'},$   
 $R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{6''}, R^{7''}, R^{8''}$  und  $R^{9''}$  gleichwertig eine einfache Bin-  
 darstellen. Die äußeren Monomereinheiten von trimeren Verbindungen können an  
 denselben oder an unterschiedliche  $C_6$ -Ringe der mittleren Monomereinheit  
 gebunden sein.

$R^5, R^{5'} \text{ und } R^{5''}$  haben unabhängig voneinander jeweils dieselben Bedeutungen  
 wie  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}, R^{9'}, R^{1''}, R^{2''}, R^{3''},$   
 $R^{4''}, R^{6''}, R^{7''}, R^{8''}$  und  $R^{9''}$ , jedoch mit der Maßgabe, dass sie eine einfache Bin-  
 dung nicht darstellen. Dies bedeutet, dass jedes der beiden oder drei Mono-  
 mereinheiten in den oligomeren Phenaziniumverbindungen zwar über jedes der  
 Skelett-Kohlenstoffatome mit einer anderen Monomereinheit verbunden sein  
 kann. Eine Bindung über ein Stickstoffatom kommt aber nicht in Betracht.

Ferner können  $R^2, R^{2'}, R^{2''}, R^3, R^{3'} \text{ und } R^{3''}$  auch ausgewählt sein aus der Grup-  
 pe, umfassend Oxo, Imino und Methylen, mit der Maßgabe, dass eine mit Oxo,

Imino oder Methylen substituierte Monomereinheit die Struktureinheit

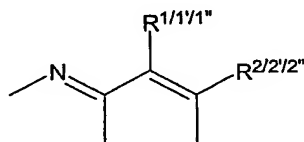
$N(R^{5/5'/5''})CC(R^{4/4'/4''})C(R^{3/3'/3''})$  mit der allgemeinen chemischen Formel <IIIb>

aufweist. Dies bedeutet, dass sich in diesem Falle eine chinoide Struktur in dem Ring bildet, an das Oxo, Imino oder Methylen gebunden ist. Weiterhin ist

- 5 in diesem Zusammenhang auch zu berücksichtigen, dass die einzelnen Monomereinheiten in sich spiegelsymmetrisch sind, so dass auch  $R^7, R^{7'}, R^{7''}, R^8, R^{8'}$  und  $R^{8''}$  anstelle von  $R^2, R^{2'}, R^{2''}, R^3, R^{3'}$  und  $R^{3''}$  Oxo, Imino oder Methylen sein können, da letztere Reste mit den vorstehenden vertauschbar sind. Oxo, Imino und Methylen können in der drei Monomereinheiten aufweisenden oligomeren
- 10 Phenaziniumverbindung vorzugsweise an die äußeren Monomereinheiten gebunden sein.

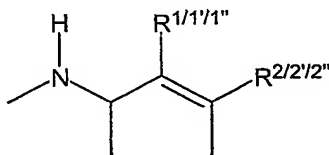
Wenn  $R^2, R^{2'}, R^{2''}, R^3, R^{3'}$  und  $R^{3''}$  nicht Oxo, Imino oder Methylen sind, weist die Struktureinheit  $NCC(R^{1/1'/1''})C(R^{2/2'/2''})$  ferner eine der folgenden allgemeinen

- 15 chemischen Formeln <IVa> oder <IVb> auf:



<IVa>

oder



<IVb>

In den allgemeinen chemischen Formeln <I> und <II> ist  $A^-$  ein Säureanion.

25

In erfindungsgemäßer Weise sind alle oligomeren Phenaziniumverbindungen mit einer der allgemeinen chemischen Formeln <I> und <II> in einem Anteil von mindestens 80 Mol.-% in dem Gemisch enthalten.

Bei der Herstellung der bekannten polymeren Verbindungen kommt es aufgrund des herkömmlichen zweistufigen Herstellungsverfahrens (Diazotierung und anschließende Verkochung) gemäß DE-AS 20 39 831 oft zu stark schwankenden Zusammensetzungen mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden und infolge dessen zu unterschiedlichen Wirksamkeiten dieser Substanzen im Elektrolyten. Des Weiteren zeigen die hochmolekularen polymeren Phenaziniumkationen mit einem Oligomerisationsgrad von größer als 5 eine schlechte Löslichkeit im Kupferelektrolyten und können dort ihre Wirkung nur noch sehr beschränkt entfalten.

Mit dem aus DE-AS 20 39 831 bekannten Herstellungsverfahren kann das erfindungsgemäße Gemisch nicht hergestellt werden. Daher stellt das neuartige Syntheseverfahren für den Bereich der Safraninadditive eine maßgebliche Verbesserung gegenüber bekannten Verfahren dar.

Somit sind insbesondere Gemische oligomerer Phenaziniumverbindungen Gegenstand der vorliegenden Erfindung, die durch Diazotieren eines Safranins oder eines Gemisches mehrerer Safranine und Verkochen der entstandenen Diazoniumverbindungen in einer Eintopfreaktion hergestellt sind.

Mit dem neuartigen Diazotierungs- und Verkochungsverfahren wird ein Gemisch erhalten, in dem überwiegend dimere und trimere Phenaziniumkationen enthalten sind und das weitgehend frei ist von polymeren Strukturen. Weiterhin haben sich oligomere Phenaziniumverbindungen als vorteilhaft herausgestellt, die Dimere und Trimere enthalten, die ein Defizit an positiven Ladungen aufweisen, so dass diese Dimere und Trimere teilweise nur einfach bzw. zweifach geladen sind.

Außerdem erweisen sich solche Dimere und Trimere im erfindungsgemäßen Gemisch als besonders vorteilhaft, die halogenierte oligomere Phenaziniumkationen enthalten. Diese weisen eine beträchtlich höhere Aktivität auf als die ha-

logierten Monomere oder Polymere mit einem höheren Polymerisationsgrad. So konnte gezeigt werden, dass die reinen halogenierten polymeren Safraninfarbstoffe oftmals nur eine mangelhafte galvanotechnische Aktivität zeigen.

- 5 Des Weiteren zeigen Additive eine erhöhte galvanotechnische Aktivität, die Trimere und Dimere mit unterschiedlichen Monomereinheiten enthalten, die entweder aus einer Codimerisierung bzw. Cotrimerisierung verschiedener Safraninfarbstoffe oder aus einer teilweisen Degradation der oben aufgeführten Verbindungen während der Verkochung entstehen.

10

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Gemisches in einem sauren elektrolitischen Verkupferungsbad ist es möglich, dieses bei einer hohen Stromdichte zu betreiben. Außerdem werden in Verbindung mit an sich bekannten anderen Additiven besonders gleichmäßige, brillante Kupferabscheidungen ermöglicht.

- 15 Ferner ist die Wirksamkeit der oligomeren Phenaziniumfarbstoffe durch deren erfindungsgemäße Synthese um ein Mehrfaches erhöht. Durch Zusatz des speziellen erfindungsgemäßen Gemisches oligomerer Phenaziniumverbindungen in einem Kupferelektrolyten wird daher eine hervorragende Brillanz bei deutlich geringerer Einsatzkonzentration dieser Additive als bei Verwendung
- 20 herkömmlicher monomerer oder polymerer Phenaziniumverbindungen erzielt. Die Wirksamkeit und damit die Wirtschaftlichkeit ist dadurch deutlich gesteigert.

- Ferner ist die Löslichkeit der dimeren und trimeren Additive überraschend besser als die der polymeren Phenaziniumverbindungen. Darüber hinaus ist die
- 25 Synthese durch ein Einstufenverfahren in Gegenwart von Katalysatoren wesentlich vereinfacht.

- In besonders bevorzugten Verbindungen im erfindungsgemäßen Gemisch hat mindestens einer der Reste, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend  $R^2$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{2''}$ ,  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{3''}$ ,  $R^7$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{7''}$ ,  $R^8$ ,  $R^{8'}$  und  $R^{8''}$ , jeweils eine der Bedeutungen, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Halogen und Hydroxy. In einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform sind Hydroxy und Halogen
- 30

in der trimeren Phenaziniumverbindung an den bezeichneten Substitutionsstellen an die äußeren Monomereinheiten gebunden, so dass mindestens einer der Reste, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{7''}$  und  $R^{8''}$ , in den oligomeren Phenaziniumverbindungen gemäß der allgemeinen chemischen Formel

- 5    mel <II> jeweils eine der Bedeutungen, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Halogen und Hydroxy, hat. Diese Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine hervorragende Brillanz bis in Bereiche geringster Stromdichte bei der Kupferabscheidung hervorrufen.

- 10   Weiterhin sind Gemische bevorzugt, in denen mindestens einer der Reste, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend  $R^2$ ,  $R^{2'}$  und  $R^{2''}$ , für niederes Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl, steht. Derartige Verbindungen sind durch Synthese leicht zugänglich.

- 15   Weiterhin sind Gemische bevorzugt, in denen mindestens einer der Reste, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend  $R^7$ ,  $R^{7'}$  und  $R^{7''}$ , für ein alkyliertes Amin steht, insbesondere für N-Methylamin, N-Ethylamin, N,N-Dimethylamin und N,N-Diethylamin. Bei Verwendung derartiger Phenaziniumverbindungen im erfindungsgemäßen Gemisch wird der Vorteil einer extrem hohen galvanischen  
20   Wirksamkeit erzielt.

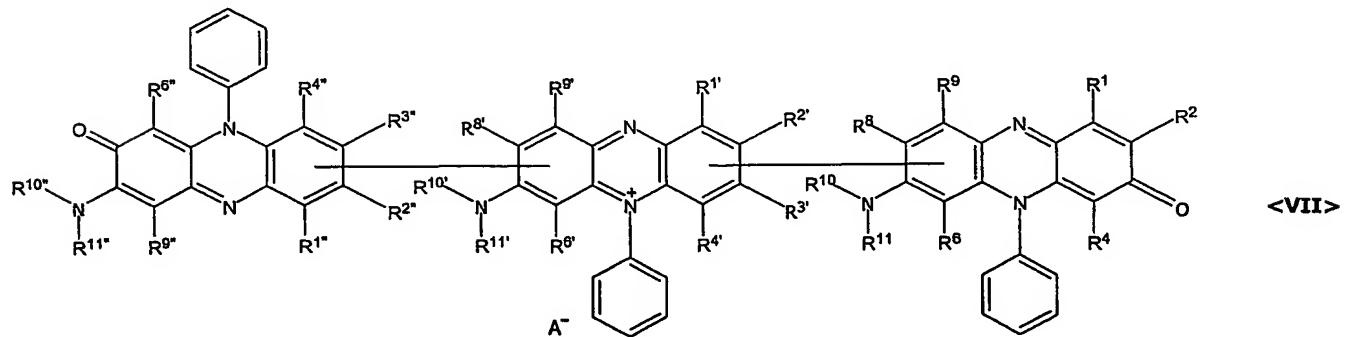
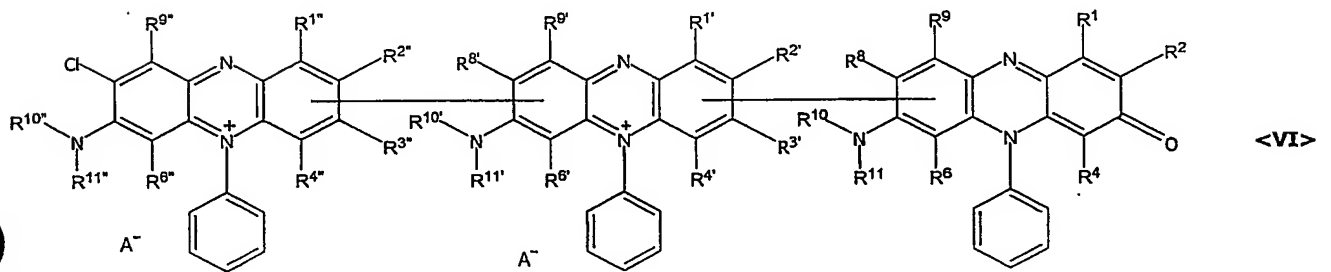
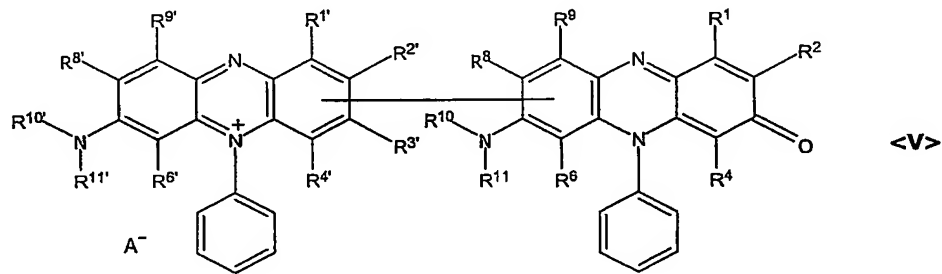
- 25   Ferner ist es günstig, Gemische einzusetzen, in denen mindestens einer der Reste, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend  $R^5$ ,  $R^{5'}$  und  $R^{5''}$ , für Methyl oder für ein Aryl steht, wobei Aryl insbesondere Phenyl oder TolyI ist. Diese Gemische haben den Vorteil, dass sie schon bei geringster Einsatzkonzentration im Kupferelektrolyten optimale Ergebnissen hervorbringen, so dass das Abscheidungsverfahren sehr wirtschaftlich ist. Hierbei zeigt die Arylgruppe eine deutlich bessere galvanische Wirkung als eine Alkylgruppe.

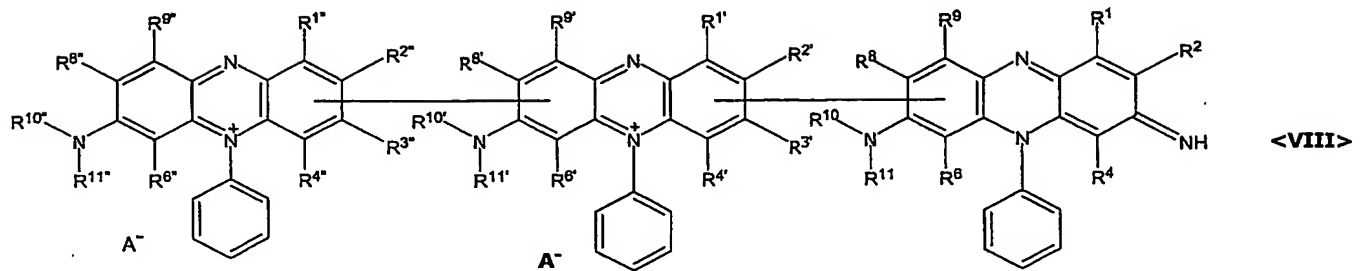
- 30   Es hat sich auch aus vorteilhaft herausgestellt, Gemische zu verwenden, in denen das Säureanion  $A^-$  ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Sulfat, Hydrogensulfat, Halogenid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Ace-



- 5 tat, Trifluoracetat und Methansulfonat. Unter Halogenid sind Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid zu verstehen. Gemische mit diesen Säureanionen sind insbesondere gut einsetzbar in elektrolytischen sauren Verkupferungsbädern, da sie die Abscheidungsbedingungen nicht nachteilig beeinflussen. Außerdem weisen
- 10 dimere und trimere Phenaziniumverbindungen mit diesen Säureanionen eine gute Löslichkeit in den Verkupferungsbädern auf.

- In besonders wirksamen erfindungsgemäßen Gemischen haben die dimeren und/oder trimeren Phenaziniumverbindungen die nachstehend angegebenen
- 10 allgemeinen chemischen Formeln <V>, <VI>, <VII> und <VIII>:





5 worin  $R^1, R^2, R^4, R^6, R^8, R^9, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{6'}, R^{8'}, R^{9'}, R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{6''}, R^{8''}$  und  $R^{9''}$  die vorgenannten Bedeutungen haben und worin  $R^{10}, R^{11}, R^{10'}, R^{11'}, R^{10''}$  und  $R^{11''}$  für Wasserstoff oder niederes Alkyl stehen.

10 In diesen Fällen sind zweiwertige Oxogruppen, Iminogruppen oder Methylen-  
gruppen vorhanden, so dass ein Ladungsdefizit in der oligomeren Phenazi-  
niumverbindung entsteht, da sich jeweils chinoide Strukturen ausbilden. Diese  
Strukturen sind ebenfalls hochwirksam.

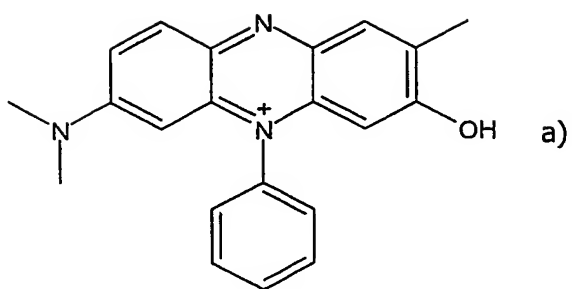
15 In diesen Verbindungen können alle Reste  $R^1, R^2, R^4, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{6'}, R^{8'}, R^{9'}, R^{10'}, R^{11'}, R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{6''}, R^{8''}, R^{9''}, R^{10''}$  und  $R^{11''}$   
bevorzugt unabhängig voneinander jeweils eine der Bedeutungen haben, aus-  
gewählt aus der Gruppe, umfassend Wasserstoff oder niederes Alkyl, wie Me-  
thyl oder Ethyl.  $A^-$  bedeutet ein Gegenanion wie oben beschrieben, bevorzugt  
Chlorid, Hydrogensulfat oder Tetrafluorborat.

20 Diese Verbindungen im erfindungsgemäßen Gemisch weisen den Vorteil auf,  
dass zusätzlich zu einem guten Glanz auch eine gute Einebnung erzielt wird.

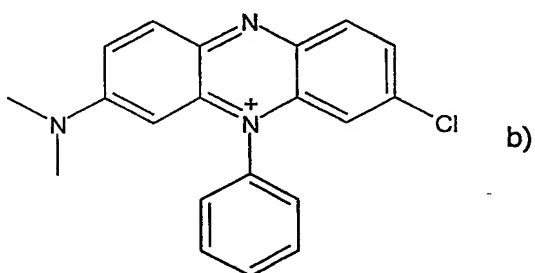
25 Folgende Monomereinheiten im erfindungsgemäßen Gemisch haben sich be-  
sonders bewährt, da sie eine hervorragende Brillanz sowohl bei hoher als auch  
bei niedriger Stromdichte bei deutlich geringerer Einsatzkonzentration im Kup-  
ferelektrolyten zeigen:

a) 7-N,N-Dimethylamino-3-hydroxy-2-methyl-5-phenyl-phenazinium  
mit folgender chemischer Formel:

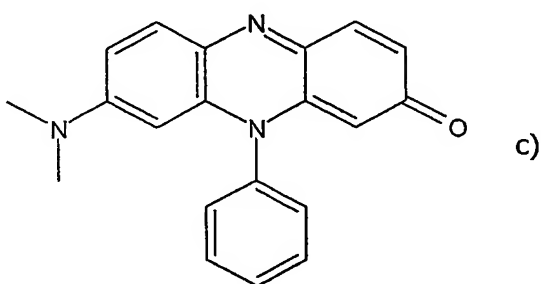
18



b) 3-Chlor-7-N,N-dimethylamino-5-phenyl-phenazinium mit folgender chemischer Formel:



c) 8-Dimethylamino-10-phenyl-10H-phenazin-2-on mit folgender chemischer Formel:



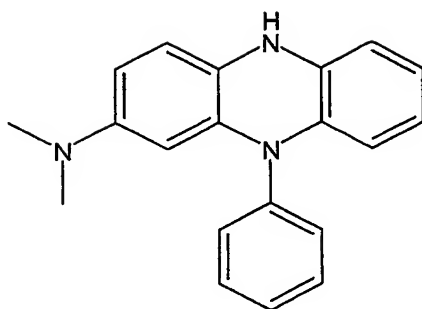
d) 2-N,N-Dimethylamino-10-phenyl-5,10-dihydrophenazin mit folgender chemischer Formel:

5

10

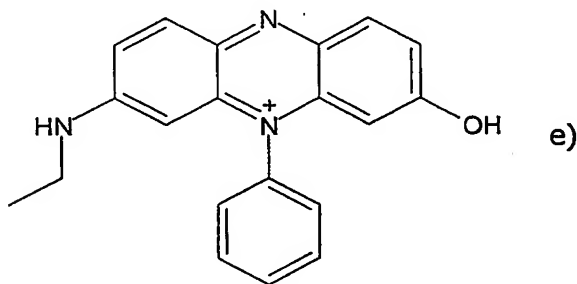
15

19



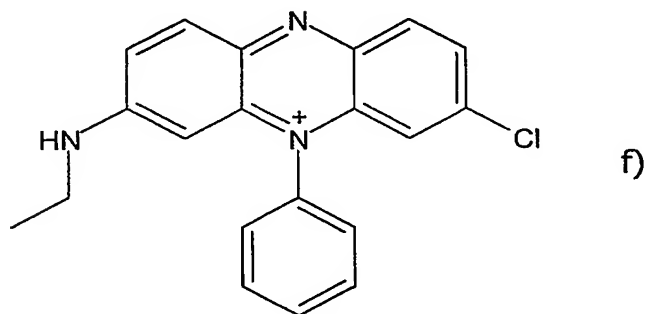
d)

e) 3-N-Ethylamino-7-hydroxy-5-phenyl-phenazinium mit folgender chemischer Formel:



e)

f) 3-Chlor-7-N-ethylamino-5-phenyl-phenazinium mit folgender chemischer Formel:

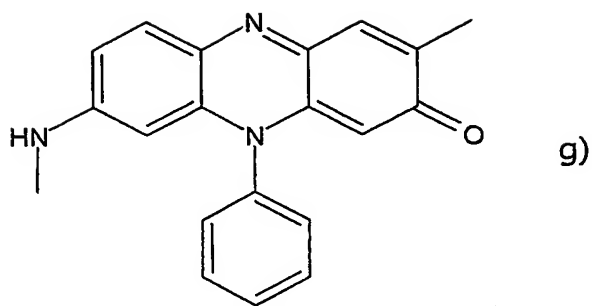


f)

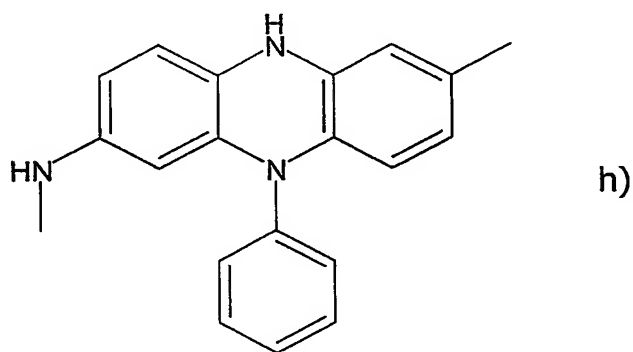
g) 3-Methyl-8-N-methylamino-10-phenyl-10H-phenazin-2-on mit folgender chemischer Formel:

15

20

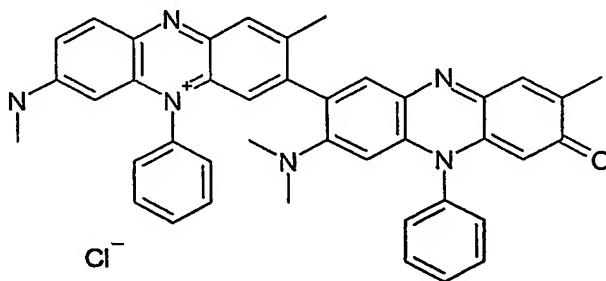


h) 7-N-Methylamino-2-methyl-5-phenyl-5,10-dihydrophenazin mit folgender chemischer Formel:



Folgende oligomere Phenaziniumverbindungen im erfindungsgemäßen Gemisch wurden nachgewiesen und sind hervorragend geeignet für die elektrolytische Kupferabscheidung mit höherer Stromdichte, wobei die Neigung zur Bildung von Anbrennungen verringert wird:

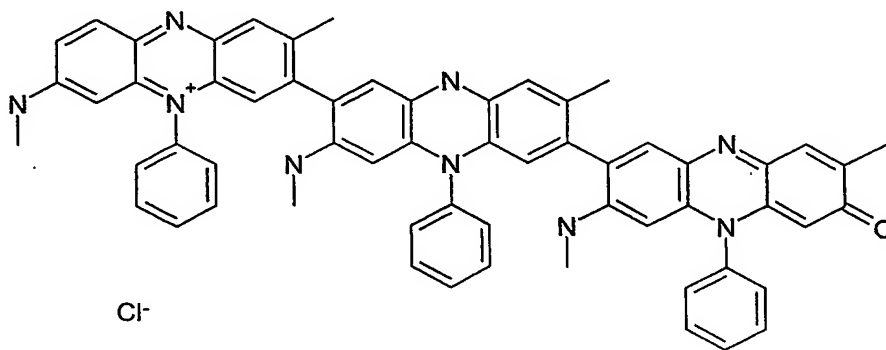
i. 3'-N,N-Dimethylamino-3,8'-dimethyl-8-(N-methylamino)-7'-oxo-10,5'-diphenyl-5',7'-dihydro-[2,2']biphenazinylium-10-ium-chlorid:



&lt;i&gt;

- ii. 3,8',8''-Trimethyl-8,3',3''-tris-(N-methylamino)-7''-oxo-10,5',5''-triphenyl-5',10',5'',7''-tetrahydro-[2,2';7',2'']terphenazin-10-ium-chlorid:

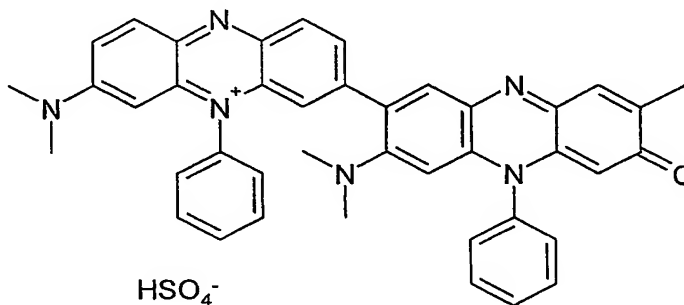
5



&lt;ii&gt;

- iii. 8,3'-Bis-(N,N-dimethylamino)-8'-methyl-7'-oxo-10,5'-diphenyl-5',7'-dihydro-[2,2']biphenazinylium-hydrogensulfat:

10



&lt;iii&gt;

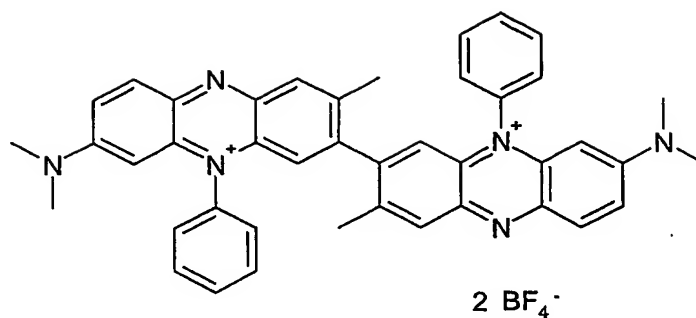
15

Weitere erfindungsgemäße Substanzen mit sehr guter Wirkung sind:

- iv. 8,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-3,3'-dimethyl-10,10'-diphenyl-[2,2']-biphenazinylium-tetrafluoroborat:

20

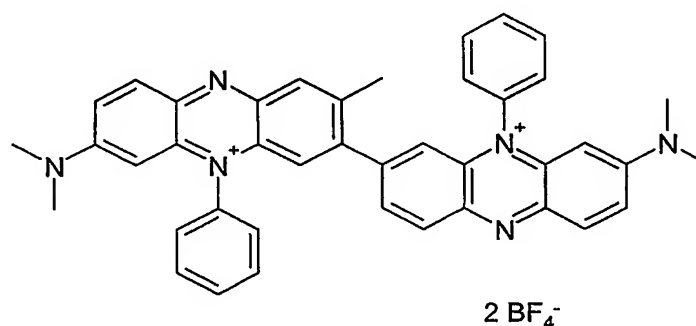
22



<iv>

5

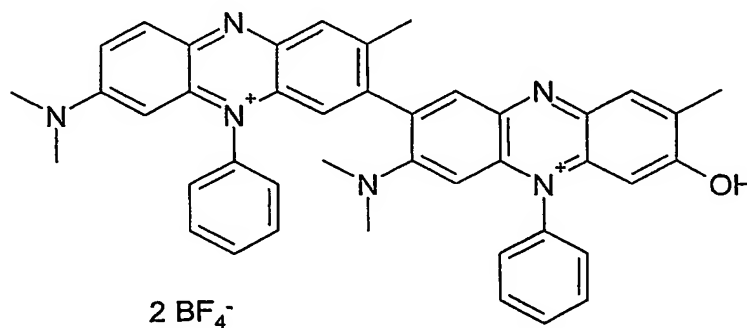
- v. 8,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-10,10'-diphenyl-3-methyl-[2,2']biphenazinylium-tetrafluoroborat:



<v>

10

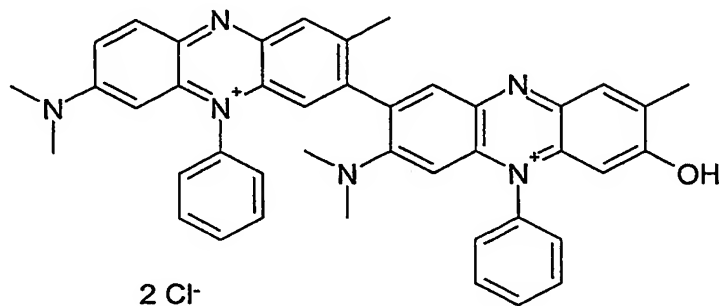
- vi. 3,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-8,3'-dimethyl-5,10'-diphenyl-7-hydroxy-[2,2']biphenazinylium-tetrafluoroborat:



<vi>

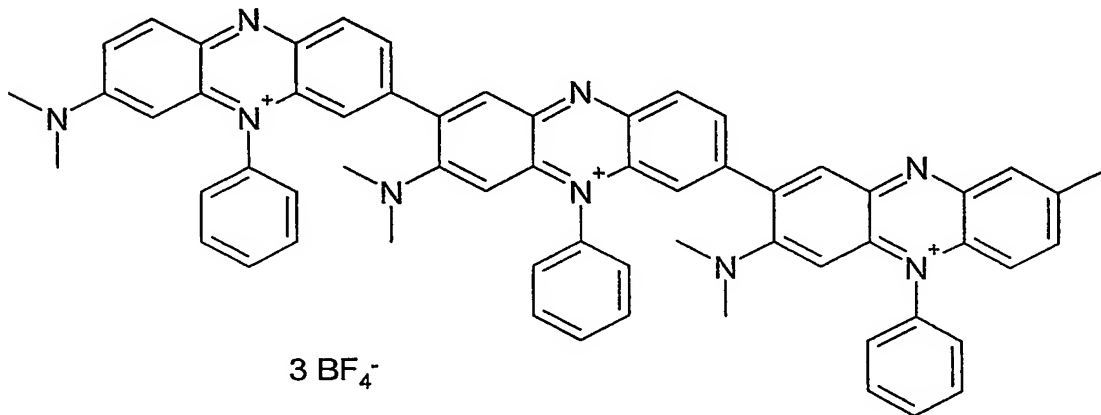
15

- vii. 3,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-8,3'-dimethyl-5,10'-diphenyl-7-hydroxy-[2,2']biphenaziny-5,10'-ium-chlorid:



&lt;vii&gt;

- viii. 3,8',8''-Tris-(N,N-dimethylamino)-8-methyl-5,10',10''-triphenyl-[2,2';7',2'']terphenazin-5,10',10''-ium-tetrafluoroborat:

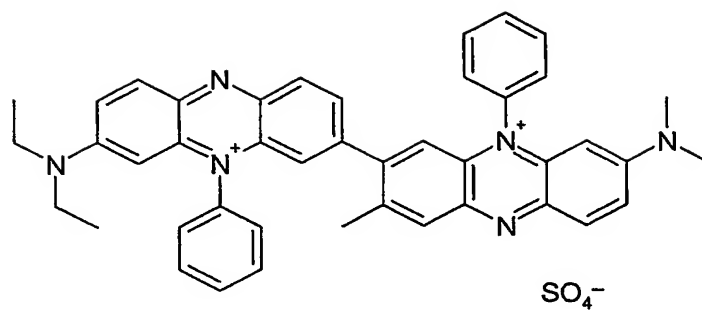


&lt;viii&gt;

- ix. 8'-N,N-Diethylamino-8-N,N-dimethylamino-3-methyl-10,10'-diphenyl-[2,2']biphenaziny-10,10'-ium-sulfat:

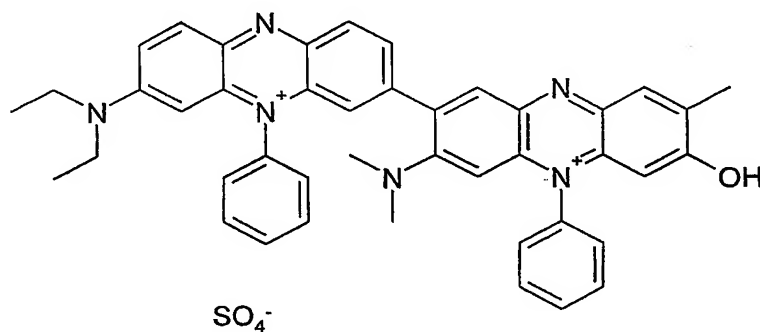


24



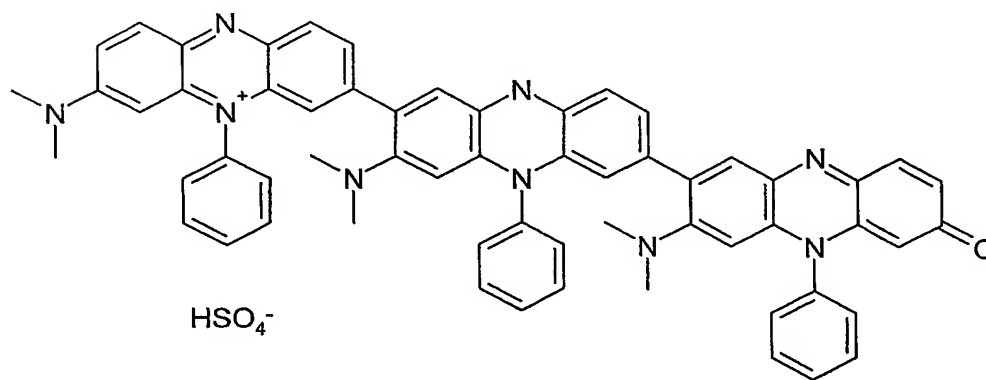
<ix>

- x. 8'-N,N-Diethylamino-3-N,N-dimethylamino-7-hydroxy-8-methyl-5,10'-diphenyl-[2,2']biphenaziny-6,10'-ium-sulfat:



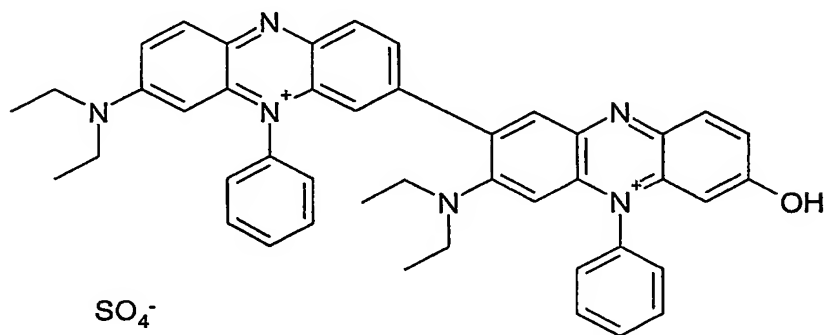
<x>

- xi. 8,3',3''-Tris-(N,N-dimethylamino)-7''-oxo-10,5',5''-triphenyl-5',10',5'',7''-tetrahydro-[2,2';7',2'']terphenazin-10-ium-hydrogensulfat:



<xi>

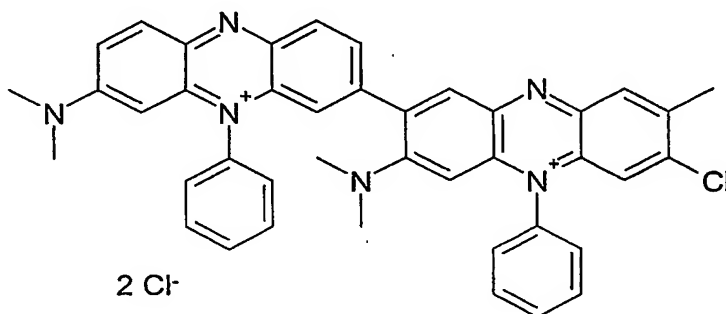
- xii. 3,8'-Bis-(N,N-diethylamino)-7-hydroxy-5,10'-diphenyl-[2,2']biphenazinylium-sulfat:



&lt;xii&gt;

5

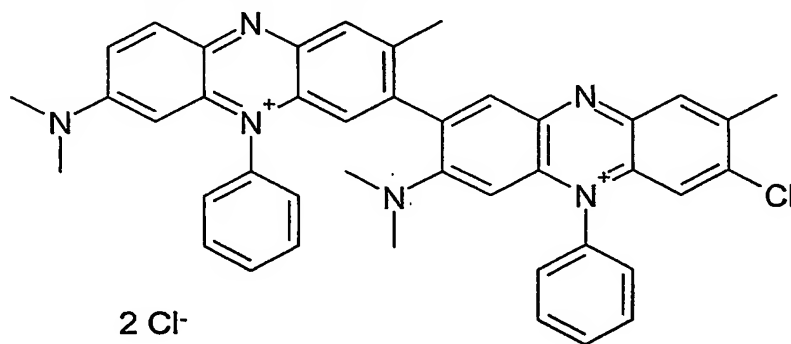
- xiii. 7-Chlor-3,8'-bis-(N,N-dimethylamino)-5,10'-diphenyl-8-methyl-[2,2']biphenazinylium-chlorid:



&lt;xiii&gt;

10

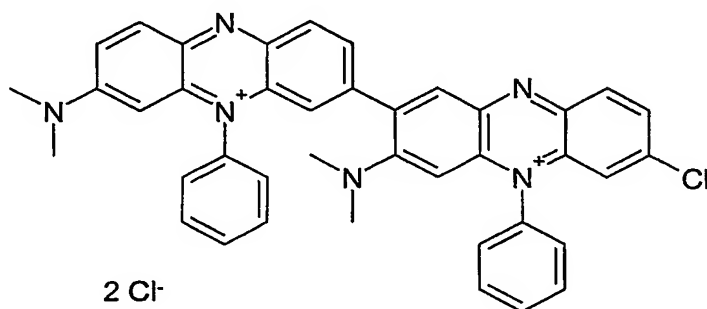
- xiv. 7-Chlor-3,8'-bis-(N,N-dimethylamino)-8,3'-dimethyl-5,10'-diphenyl-[2,2']biphenazinylium-chlorid:



&lt;xiv&gt;

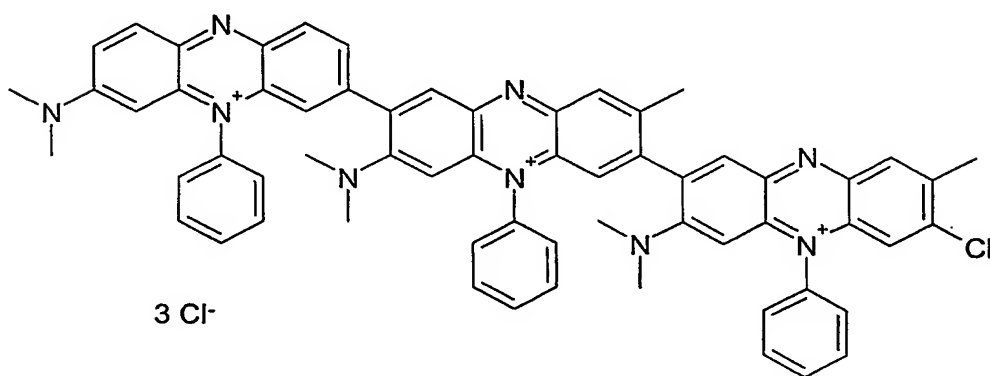
15

- xv. 7-Chlor-3,8'-bis-(N,N-dimethylamino)-5,10'-diphenyl-[2,2']biphenazinylium-chlorid:



&lt;xv&gt;

- xvi. 7-Chlor-3,8',8''-tris-(N,N-dimethylamino)-8,3'-dimethyl-5,10',10''-triphenyl-[2,2';7',2'']terphenazinylium-chlorid:

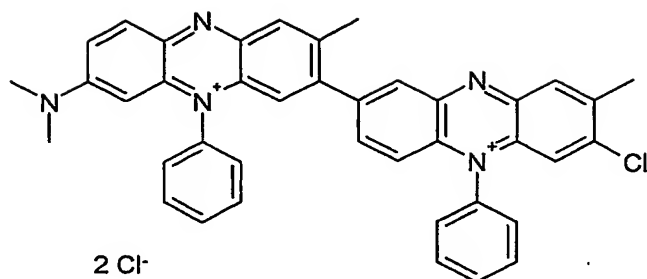


&lt;xvi&gt;

- xvii. 7-Chlor-8,1'-dimethyl-8'-N,N-dimethylamino-5,10'-diphenyl-[2,2']biphenazinylium-chlorid:

15

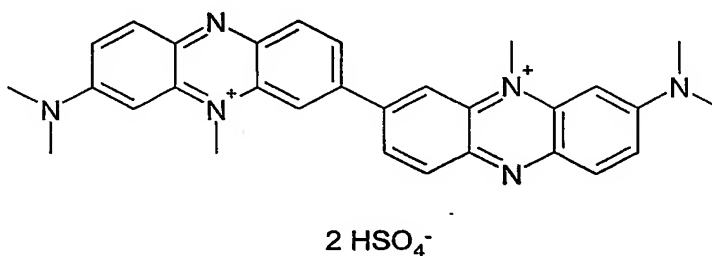
27



&lt;xvii&gt;

- xviii. 8,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-10,10'- dimethyl -[2,2']biphenazinylium-10,10'-ium-hydrogensulfat:

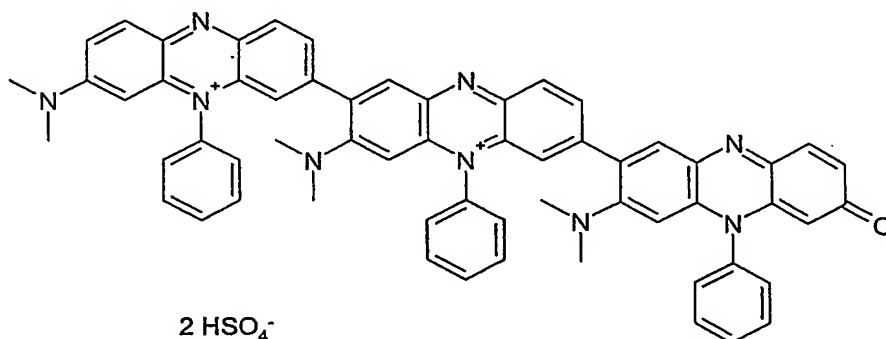
5



&lt;xviii&gt;

- xix. 8,3',3''-Tris-(N,N-dimethylamino)-7''-oxo-10,5',5''-triphenyl-5'',7''-dihydro-[2,2';7',2'']terphenazin-10,5'-ium-hydrogensulfat:

10

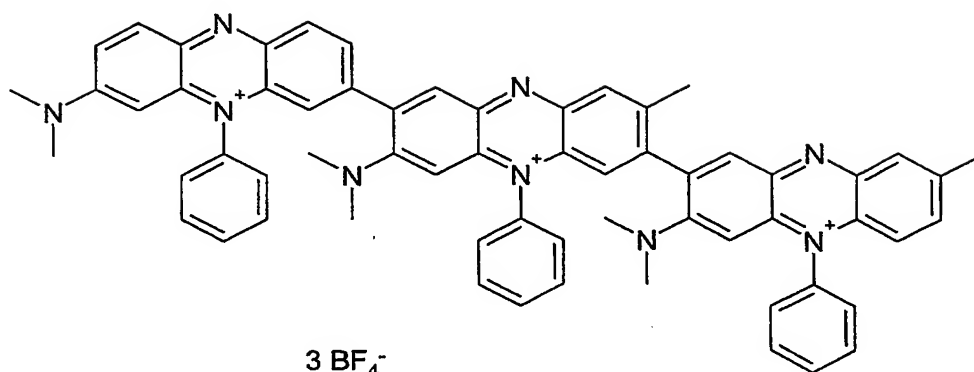


&lt;xix&gt;

15

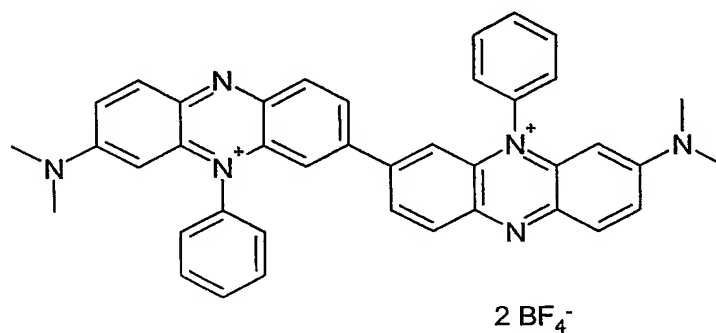
- xx. 8,3',3''-Tris-(N,N-dimethylamino)-8-methyl-5,10',10''-triphenyl-[2,2';7',2'']terphenazin-5,10',10''-ium-tetrafluoroborat:

28



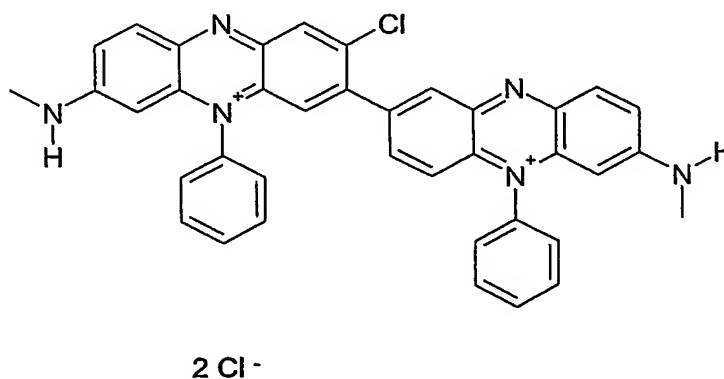
<xx>

- xxi. 8,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-10,10'-diphenyl-[2,2']biphenazinyl-10,10'-ium-tetrafluoroborat:



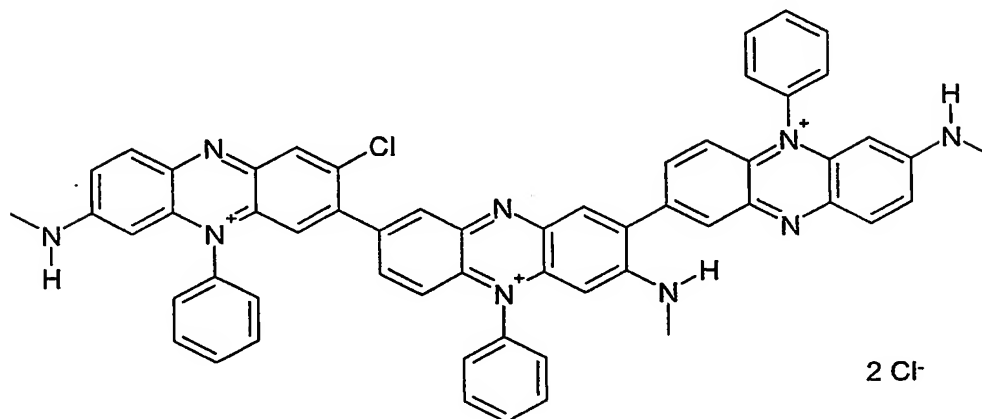
<xxi>

- xxii. 8,8'-Bis-(N-methylamino)-3-chlor-10,10'-diphenyl-[2,2']biphenazinyl-10,10'-ium-chlorid:



<xxii>

- xxiii. 3,3',3''-Tris-(N-methylamino)-8''-chlor-5,5',5''-triphenyl-[8,2';8',7'']terphenazin-5,5',5''-ium-chlorid:



<xxiii>

Die Identität und der Gehalt der dimeren und trimeren Phenaziniumverbindungen in dem erfindungsgemäßen Gemisch kann mit folgenden Methoden ermittelt werden:

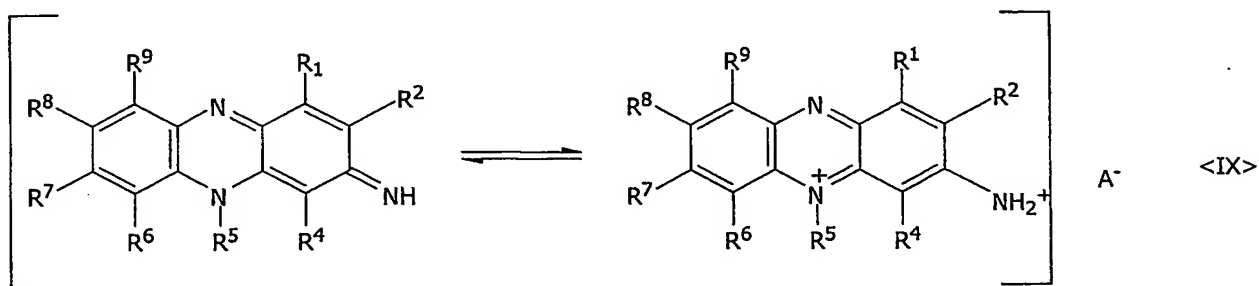
Zur Identifizierung und erfindungsgemäßen Quantifizierung der Verbindungen im Gemisch wird vorliegend insbesondere die Massenspektrometrie eingesetzt, wobei die Spektren insbesondere unter folgenden Bedingungen aufgenommen werden können: mittels Elektronenspray-Ionisierung, gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (ESI/MS) oder mit einer Quadrupol-Ionenfalle (ESI/QIT-MS), Atmospheric Pressure Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, gekoppelt mit einer Quadrupol-Ionenfalle (AP-MALDI/QIT-MS), oder Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, gekoppelt mit einem Flugzeit-Massenspektrometer (MALDI-TOF). Die MALDI-Verfahren werden bevorzugt.

Zur quantitativen Bestimmung der Verbindungen wird die Summe aller Signale im Massenspektrum auf 100 Mol-% gesetzt. Die Höhe der einzelnen detektierten Signale wird darauf bezogen. Dabei wird angenommen, dass die Ionisierbarkeit und die Empfindlichkeit für die zuordenbaren Molekülpeaks gleich hoch ist.

- Alternativ können die oligomeren Phenaziniumverbindungen auch mittels einer weiteren Methode quantitativ bestimmt werden, bei der ein Massenspektrometer mit einer Hochleistungsflüssigkeitschromatographieeinheit gekoppelt wird (LC-MS-Kopplung), um die einzelnen Peaks im HPLC-Chromatogramm durch das Massenspektrum zuordnen zu können. Nach einer ersten Identifizierung aus einem Referenzgemisch mittels LC-MS-Kopplung kann die quantitative Bestimmung dann auch ohne LC-MS-Kopplung durchgeführt werden, indem die Retentionszeit der Peaks zur Identifizierung herangezogen wird.
- 10 Alternativ kann zur quantitativen Bestimmung der oligomeren Phenaziniumverbindungen im Gemisch auch die HPLC-Methode verwendet werden, wobei insbesondere die Gelpermeationschromatographie eingesetzt wird. In diesem Falle können dem Laufmittel zur besseren Trennung der positiv geladenen Verbindungen anionische Netzmittel zur Bildung von Ionenpaaren zugegeben werden (Ionenpaarchromatographie).

Die oligomeren Phenaziniumverbindungen mit den oben beschriebenen Strukturen in den erfindungsgemäßen Gemischen können durch Umsetzung monomerer Phenaziniumverbindungen mit folgender allgemeiner chemischer Formel

20 <IX>:



- 25 worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  dieselben Bedeutungen haben, wie zuvor für die oligomeren Phenaziniumverbindungen mit den allgemeinen chemischen Formeln  $<I>$  und  $<II>$  angegeben,

in einer Diazotierungs- und Verkochungssequenz in einer Eintopfreaktion erhal-

ten werden. Die Reaktion wird vorzugsweise unter Verwendung von Nitrit, insbesondere Natriumnitrit, oder von Nitrosylschwefelsäure in Säure, vorzugsweise Mineralsäure, wie Hexafluorophosphorsäure, Phosphorsäure, Bromwasserstoffsäure und besonders bevorzugt Salzsäure, Schwefelsäure, Tetrafluorbor-  
 5 säure sowie deren Mischungen, durchgeführt.

Bevorzugt können für die Synthese Safraninfarbstoffe eingesetzt werden, in denen  $R^1$ ,  $R^4$ ,  $R^6$  und  $R^9$  jeweils für Wasserstoff,  $R^5$  für Phenyl und  $R^7$  für  $NR^{10}R^{11}$  stehen, wobei  $R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander jeweils eine der  
 10 vorgenannten Bedeutungen haben, die für dieselben Reste in den allgemeinen chemischen Formel <V>, <VI>, <VII> und <VIII> angegeben sind, insbesondere Wasserstoff und niederes Alkyl.

Die oligomeren Phenaziniumverbindungen in dem erfindungsgemäßen Ge-  
 15 misch können in einer Eintopfreaktion auch unter Verwendung unterschiedlicher monomerer Phenaziniumverbindungen mit der vorgenannten allgemeinen chemischen Formel <IX> hergestellt werden.

Dabei können die Diazoniumsalze erfindungsgemäß *in-situ* verkocht werden,  
 20 wobei die Reaktion in Gegenwart geeigneter Katalysatoren, wie Alkalixanthogenaten, Alkalithiocyanaten, Alkaliselenocyanaten und vor allem Übergangsmetallen und deren Verbindungen, wie z.B. elementarem Kupfer und seinen Verbindungen, beispielsweise Kupfer(I)- und Kupfer(II)halogeniden, Kupferoxiden sowie den entsprechenden Kupferpseudohalogeniden, Nickel, Palladium  
 25 und Eisen, durchgeführt werden kann. Der Katalysator ist vorzugsweise pulverförmig.

Beim erfindungsgemäßen *in-situ*-Verfahren handelt es sich um ein Eintopfverfahren, bei dem die in der Mineralsäure suspendierten Farbstoffe mit oder ohne  
 30 die oben beschriebenen Katalysatoren bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur von mindestens 15°C und vornehmlich bei 30 – 65°C, langsam mit Natriumnitrit oder Nitrosylschwefelsäure versetzt werden, so dass



eine getrennte vorherige Diazotierung mit anschließender Verkochung nicht durchgeführt wird.

5 Nach beendeter Reaktion wird der Reaktionsansatz vorzugsweise in Natron- oder Kalilauge eingetragen oder der Reaktionsansatz auf einen Schwefelsäure-Titergehalt von < 1 Gew.-% eingestellt und der anfallende Feststoff abfiltriert.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren wird durch folgende Herstellungsbeispiele erläutert:

10

Herstellungsbeispiel 1:

15

1 g 3-Amino-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid und 174 mg Kupferpulver wurden in 15 ml 50 Gew.-%iger Tetrafluorborsäure suspendiert und auf 65°C erhitzt. Anschließend wurde langsam eine gesättigte wässrige Natriumnitrit-Lösung (570 mg in 10 ml Wasser) zugetropft und eine weitere halbe Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch in 50 Gew.-%ige Natronlauge eingetragen. Der auftretende schwarze Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

20

Ausbeute: 520 mg oligomere Phenazinium-Verbindung 1, die zu

25

- ca. 30 Mol-% aus 8,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-3,3'-dimethyl-10,10'-diphenyl-[2,2']-biphenaziny-10,10'-ium-tetrafluoroborat (Verbindung <iv>),
- ca. 30 Mol-% aus 3,8',8''-Tris-(N,N-dimethylamino)-8-methyl-5,10',10''-triphenyl-[2,2';7',2'']terphenazin-5,10',10''-ium-tetrafluoroborat (Verbindung <viii>),
- ca. 15 Mol-% aus 3'-N,N-Dimethylamino-3,8'-dimethyl-8-(N-methylamino)-7'-oxo-10,5'-diphenyl-5',7'-dihydro-[2,2']biphenaziny-10-ium-chlorid (Verbindung <i>) und

30

- ca. 15 Mol-% aus 3,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-8,3'-dimethyl-5,10'-diphenyl-7-hydroxy-[2,2']biphenaziny-5,10'-ium-tetrafluoroborat (Verbindung <vi>)

5 bestand.

#### Herstellungsbeispiel 2:

- 10 10 g 3-Amino-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid und 2,351 g Kupferpulver wurden in 100 ml 50 Gew.-%iger Tetrafluorborsäure suspendiert und auf 50°C erhitzt. Anschließend wurde langsam eine gesättigte wässrige Natriumnitritlösung (4,164 g in 15 ml Wasser) zugetropft und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch in 50 Gew.-%ige
- 15 Natronlauge eingetragen. Der auftretende schwarze Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 9,8 g oligomere Phenazinium-Verbindung 2, die zu

- 20
- 30 Mol-% aus 8,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-3,3'-dimethyl-10,10'-diphenyl-[2,2']-biphenaziny-10,10'-ium-tetrafluoroborat (Verbindung <iv>),
  - 30 Mol-% aus 3,8',8''-Trimethyl-8,3',3''-tris-(N-methylamino)-7''-oxo-10,5',5''-triphenyl-5',10',5'',7''-tetrahydro-[2,2';7',2'']terphenazin-10-ium-chlorid (Verbindung <ii>),
  - 15 Mol-% aus 3'-N,N-Dimethylamino-3,8'-dimethyl-8-(N-methylamino)-7'-oxo-10,5'-diphenyl-5',7'-dihydro-[2,2']biphenaziny-10-ium-chlorid (Verbindung <i>) und
  - 15 Mol-% aus 8,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-10,10'diphenyl-3-methyl-[2,2']biphenaziny-10,10'-ium-tetrafluoroborat (Verbindung <v>)
- 25
- 30

bestand.

Die erste Verbindung <vi> ließ sich aus dem Gemisch durch Gelpermeation mit einer Polydextran-Säule in Perchlorsäure isolieren. Die Reinheit der Verbindung <vi> betrug > 90%.

5

### Herstellungsbeispiel 3:

1,5 g 3-Amino-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid, 1,5 g 3-Amino-7-N,N-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumchlorid und 590 mg Kupferpulver wurden in 100 ml 50 Gew.-%iger Schwefelsäure suspendiert und auf 50°C erhitzt. Anschließend wurde langsam eine gesättigte wässrige Natriumnitritlösung (1,226 g in 10 ml Wasser) zugetropft und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch in 50 Gew.-%ige Natronlauge eingetragen. Der auftretende schwarze Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0,8 g oligomere Phenazinium-Verbindung 3, die zu

- 20 • 45 Mol-% aus 8'-N,N-Diethylamino-8-N,N-dimethylamino-3-methyl-10,10'-diphenyl-[2,2']biphenazinyll-10,10'-ium-sulfat (Verbindung (<ix>)),
- 15 Mol-% aus 8,3'-Bis-(N,N-dimethylamino)-8'-methyl-7'-oxo-10,5'-diphenyl-5',7'-dihydro-[2,2']biphenazinyll-10-ium-hydrogensulfat (Verbindung (<iii>)),
- 25 • 15 Mol-% aus 8,3',3''-Tris-(N,N-dimethylamino)-7''-oxo-10,5',5''-triphenyl-5',10',5'',7''-tetrahydro-[2,2';7',2'']terphenazin-10-ium-hydrogensulfat (Verbindung <xi>) und
- 15 Mol-% aus 3,8'-Bis-(N,N-diethylamino)-7-hydroxy-5,10'-diphenyl-[2,2']biphenazinyll-6,10'-ium-sulfat (Verbindung (<xii>))

30

bestand.

Die so gewonnenen erfindungsgemäßen oligomeren Phenaziniumverbindungen wurden allein oder in Kombination mit Glanzbildnern oder Netzmitteln einem Kupferelektrolyten, insbesondere einem sauren, vorzugsweise schwefelsauren Bad, zugesetzt.

5

Um auf einem Werkstück eine Kupferschicht mit einem elektrolytischen Verfahren abscheiden zu können, wird dieses zusammen mit einer Anode mit dem Bad in Kontakt gebracht. Das Bad enthält Kupferionen und das erfindungsgemäße Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen. Zur Metallabscheidung wird dann ein elektrischer Stromfluss zwischen dem Werkstück und der Anode erzeugt.

10

Die Grundzusammensetzung des Kupferelektrolyten kann in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen wird eine saure kupferionenhaltige wässrige Lösung folgender Zusammensetzung benutzt:

15

	Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	20	-	300 g/l
	vorzugsweise	180	-	220 g/l
20	Schwefelsäure, konz.	50	-	350 g/l
	vorzugsweise	50	-	90 g/l
	Chloridionen	0,01	-	0,25 g/l,
	vorzugsweise	0,05	-	0,14 g/l

25

Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Methansulfonsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Die Chloridionen werden als Alkalichlorid (z. B. Natriumchlorid) oder in Form von Salzsäure p.A. zugesetzt. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in den Zusätzen bereits Halogenidionen enthalten sind.

30



- 

15

- 25

30

tionen eingesetzt werden:

	0,0001 - 0,50 g/l
vorzugsweise	0,0005 - 0,04 g/l

5

Bevorzugte stickstoffhaltige Thioverbindungen sind in Tabelle 3 und bevorzugte polymere Stickstoffverbindungen in Tabelle 4 aufgeführt.

10

Zur Herstellung des Bades werden die Einzelkomponenten der Grundzusammensetzung hinzugefügt. Die Arbeitsbedingungen des Bades können insbesondere wie folgt eingestellt werden:

	pH-Wert:	< 1
15	Temperatur:	15°C – 50°C, vorzugsweise 20°C – 40°C
	kath. Stromdichte:	0,5 - 12 A/dm <sup>2</sup> , vorzugsweise 3 - 7 A/dm <sup>2</sup>

20

Der Elektrolyt kann durch starke Anströmung und gegebenenfalls durch Einblasen von sauberer Luft bewegt werden, so dass sich die Elektrolytoberfläche in starker Bewegung befindet. Dies maximiert den Stofftransport in Elektrodennähe und ermöglicht größere Stromdichten. Auch die Bewegung der Kathoden bewirkt eine Verbesserung des Stofftransportes an den jeweiligen Oberflächen. Durch die erhöhte Konvektion und Elektrodenbewegung wird eine konstante diffusionskontrollierte Abscheidung erzielt. Die Bewegungen können horizontal, vertikal und/oder durch Vibration erfolgen. Eine Kombination mit der Lufteinblasung ist besonders wirksam.

25

30

Kupfer kann elektrochemisch durch Auflösen von Kupferanoden ergänzt werden, um den Kupfergehalt konstant zu halten. Für die Anoden kann Kupfer mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,07 Gew.-% Phosphor verwendet werden. Die Kupferanoden sollten mit einem Filterbeutel ummantelt sein. Die Verwendung von inerten Anoden aus platinierter Titan oder anderen Beschichtungen ist eben-

falls möglich. Stand der Technik sind heute Anlagen, bei denen das Behandlungsgut in vertikaler oder horizontaler Lage beschichtet wird.

5 In die Elektrolytkreisläufe können bedarfsweise Filter zur Abscheidung mechanischer und/oder chemischer Rückstände eingefügt werden.

10 Der erfindungsgemäße Kupferelektrolyt eignet sich hervorragend, um eine dekorative Abscheidung zu erzeugen. Darüber hinaus kann er für das elektrolytische Auffüllen von Mikrosacklöchern (Mikroblindvias) auf Leiterplatten eingesetzt werden. Insbesondere für die Herstellung von Chip-Carrier stellt dies eine zukunftssträchtige Technologie dar, da hierfür eine erhöhte Zuverlässigkeit besonders bei schmalen Leiterbahnen gegenüber der Kupferhülstechnik erreicht wird. In ähnlicher Weise können mit dem erfindungsgemäßen Kupferelektrolyten elegant Leiterstrukturen auf mit Vertiefungen versehenen Oberflächen von Halbleitersubstraten (Wafern) bei der Herstellung integrierter Schaltungen erzeugt werden. Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verkupferungsverfahrens wird über die gesamte Waferoberfläche eine fast konstante Schichtdicke (Planarität) unabhängig von den Vertiefungen mit großem Aspektverhältnis (1:10) erreicht, so dass derartige Vertiefungen (Mikrosacklöcher) mit Kupfer gefüllt werden.

Die folgenden Verfahrensbeispiele und Figuren dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung. Es zeigen im Einzelnen:

25 Fig. 1: einen Querschliff durch ein Sackloch einer Leiterplatte nach Verkupferung gemäß Verfahrensbeispiel 6 (ohne Verwendung des erfindungsgemäßen Gemisches);

30 Fig. 2: einen Querschliff durch ein Sackloch einer Leiterplatte nach Verkupferung gemäß Verfahrensbeispiel 7 (unter Verwendung des erfindungsgemäßen Gemisches).

## Verfahrensbeispiel 1 (Vergleichsversuch):

In einer Elektrolysezelle mit löslichen, phosphorhaltigen Kupferanoden wurde ein Kupferbad mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:

5

200 g/l Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

60 g/l Schwefelsäure konz.

0,12 g/l Natriumchlorid

10 Folgende Glanzbildner wurden zugesetzt:

1,5 g/l Polypropylenglykol (800 Da (Dalton)),

0,006 g/l 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz

15 Bei einer Elektrolyttemperatur von 25°C wurde bei einer Stromdichte von 4 A/dm<sup>2</sup> auf gebürstetem Messingblech eine gleichmäßig glänzende, leicht verschleierte Abscheidung erhalten.

## Verfahrensbeispiel 2 (Vergleichsversuch):

20

Dem Elektrolyt gemäß Verfahrensbeispiel 1 wurden zusätzlich 5 mg/l 7-Dimethylamino-3-chlor-5-phenyl-phenaziniumchlorid (hergestellt gemäß der Vorschrift in JP 60-056086 A) zugesetzt. Nach dem Abscheiden von Kupfer unter den in Verfahrensbeispiel 1 angegebenen Bedingungen wurde eine etwas besser aussehende Kupferschicht erhalten. Das Messingblech sah in diesem Falle glänzender aus, zeigte aber an den Kanten bei der dort auftretenden hohen Stromdichte Anbrennungen (pulvrige Abscheidung von Kupfer).

25

## Verfahrensbeispiel 3 (Vergleichsversuch):

30

Dem Elektrolyt gemäß Verfahrensbeispiel 1 wurden zusätzlich 5 mg/l Poly-(7-dimethylamino-5-phenyl-phenaziniumsulfat) mit einer mittleren Molmasse von



- etwa 8000 Da zugesetzt. Die Verbindung wurde analog zu der Vorschrift in DE-AS 20 39 831, Spalte 7, Zeilen 2 ff. hergestellt. Nach dem Abscheiden von Kupfer unter den in Verfahrensbeispiel 1 angegebenen Bedingungen wurde eine gute Abscheidung von Kupfer auf dem Messingblech erreicht. Die Abscheidung war gleichmäßig glänzend und zeigte keine Anbrennungen. Die Bürststriche waren nur noch schwach zu erkennen. Dies wies auf eine gewisse Einebnungskraft des Kupferelektrolyten hin.

#### Verfahrensbeispiel 4:

10

- Dem Elektrolyt gemäß Verfahrensbeispiel 1 wurden zusätzlich 4 mg/l des erfindungsgemäßen Gemisches der dimeren und trimeren Verbindungen <iii>, <vi>, <xi> und <xii> mit einer mittleren Molmasse von etwa 800 Da (627 - 913 Da) zugesetzt. Nach dem Abscheiden von Kupfer unter den in Verfahrensbeispiel 1 angegebenen Bedingungen wurde ein sehr gutes Aussehen der Kupferschicht auf dem Messingblech erhalten. Die Abscheidung war hochglänzend und zeigte keine Anbrennungen. Die Bürststriche waren nun überhaupt nicht mehr zu erkennen. Dies wies auf eine hervorragende Einebnungskraft des Kupferelektrolyten hin.

20

#### Verfahrensbeispiel 5:

- Dem Elektrolyt gemäß Beispiel 1 wurden zusätzlich nur 3 mg/l des erfindungsgemäßen Gemisches der dimeren und trimeren Chlorverbindungen <xiii>, <xiv>, <xv>, <xvi> und <xvii> mit einer mittleren Molmasse von etwa 800 Da (618 - 959 Da) zugesetzt. Nach dem Abscheiden von Kupfer unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen wurde ein extrem gutes Aussehen des Messingbleches erhalten. Die Abscheidung war äußerst brillant, so dass man sich in der Abscheidung spiegeln konnte. Das Blech zeigte keine Anbrennungen. Die Bürststriche waren überhaupt nicht mehr zu erkennen. Dies wies auf eine hervorragende Einebnungskraft des Kupferelektrolyten bei der verringerten Einsatzmenge hin.

Ergebnis der Beispiele 1 bis 5: Es konnte gezeigt werden, dass das Gemisch der chlorhaltigen monomeren Phenaziniumverbindungen nur eine geringe ein-  
ebnende Wirkung hat. Polymere Phenaziniumverbindungen zeigen einen guten  
5 Effekt. Diese Wirkung lässt sich aber, wie die Beispiele 4 und 5 zeigen, noch  
merklich verbessern, wenn man das erfindungsgemäße Gemisch der dimeren  
und trimeren Phenaziniumverbindungen einsetzt, wobei der Einbau des Chlor-  
atoms im Kern die Wirksamkeit entscheidend verbessert. In diesem Falle ist es  
möglich, die Einsatzkonzentration deutlich zu verringern und trotzdem ein her-  
10 vorragendes Ergebnis zu erreichen.

Verfahrensbeispiel 6 (Vergleichsversuch):

Zum Beschichten einer Leiterplatte mit Mikroblindvias wurde ein Kupferbad mit  
15 folgender Zusammensetzung in einer Elektrolysezelle mit löslichen, phosphor-  
haltigen Kupferanoden eingesetzt:

150 g/l Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

200 g/l Schwefelsäure konz.

0,05 g/l Natriumchlorid

Folgende Glanzbildner wurden zugesetzt:

0,5 g/l Polypropylenglykol (820 Da),

0,005 g/l Bis-( $\omega$ -sulfopropyl)-disulfid, Di-Natriumsalz

Bei einer Elektrolyttemperatur von 25°C konnte bei einer Stromdichte von  
1 A/dm<sup>2</sup> auf einer 8 µm vorverstärkten Leiterplatte mit kleinen Sacklöchern  
(Mikroblindvias) nach 114 Minuten Expositionszeit eine leicht verschleierte Ab-  
30 scheidung erhalten werden, wobei ein Sackloch mit einer Breite von 110 µm  
und einer Tiefe von 60 µm kaum mit Kupfer aufgefüllt war. Ein Querschliff  
durch das Sackloch ist in Fig. 1 gezeigt.

## Verfahrensbeispiel 7:

- 5 Dem Elektrolyt aus Verfahrensbeispiel 6 wurden zusätzlich 4 mg/l des erfindungsgemäßen Gemisches der dimeren und trimeren Verbindungen <iii>, <vi>, <xi> und <xii> mit einer mittleren Molmasse von etwa 800 Da (627 - 913 Da) zugesetzt. Nach dem Abscheiden von Kupfer unter den in Verfahrensbeispiel 6 angegebenen Bedingungen konnte eine Verbesserung des Aussehens der Leiterplatte erreicht werden. Die Sacklöcher mit einer Breite von 110 µm und einer
- 10 Tiefe von 60 µm waren vollständig und selektiv mit Kupfer aufgefüllt. Nach der Verkupferung war praktisch keine Vertiefung mehr feststellbar. Die Menge an insgesamt aufgebrachttem Kupfer war gering. Ein Querschliff durch ein derartiges verkupfertes Sackloch ist in Fig. 2 gezeigt.
- 15 Gegenüber der bisherigen Technik zur elektrolytischen Verkupferung der Sacklöcher stellt dieses Ergebnis einen großen Fortschritt dar, da die Auffüllung der Sacklöcher wesentlich besser gelingt. Dies ist auf die wesentlich bessere Ein- ebnung durch das Verkupferungsbad zurückzuführen, die durch das erfindungsgemäße Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen in dem Bad ver-
- 20 ursacht wird. Außerdem ist die Zuverlässigkeit der Anbindung des auf eine Sacklochwand abgeschiedenen Kupfers an eine durch das Loch angeschnittene Kupferschicht deutlich besser als bei Anwendung der herkömmlichen Ver- kupferungstechnik. Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Gemisches wird nämlich festgestellt, dass sich bei einem thermischen Lötshocktest keine Ab-
- 25 hebungen zwischen den beiden Metallschichten bilden, während unter diesen Bedingungen bei Verwendung bekannter Gemische die Gefahr von Abhebungen besteht.

Tabelle 1: Sauerstoffhaltige hochmolekulare Verbindungen

Carboxymethylcellulose
Nonylphenol-polyglykolether
Octandiol-bis-(polyalkylenglykolether)
Octanolpolyalkylenglykolether
Ölsäure-polyglykolester
Polyethylenglykol-polypropylenglykol (Block oder Copolymerisat)
Polyethylenglykol
Polyethylenglykol-dimethylether
Polypropylenglykol
Polyvinylalkohol
$\beta$ -Naphthol-polyglykolether
Stearinsäure-polyglykolester
Stearylalkohol-polyglykolether

Tabelle 2: Schwefelverbindungen

5

3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz
3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz
Ethylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz
Bis-( <i>p</i> -sulfophenyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-( <i>ω</i> -sulfobutyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-( <i>ω</i> -sulfohydroxypropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-( <i>ω</i> -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-( <i>ω</i> -sulfopropyl)-sulfid, Dinatriumsalz
Methyl-( <i>ω</i> -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Methyl-( <i>ω</i> -sulfopropyl)-trisulfid, Dinatriumsalz
O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-( <i>ω</i> -sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz
Thioglykolsäure
Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-( <i>ω</i> -sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz
Thiophosphorsäure-tris-( <i>ω</i> -sulfopropyl)-ester, Trinatriumsalz

Tabelle 3: Stickstoffhaltige Thioverbindungen:

N-Acetylthioharnstoff
N-Trifluoroacetylthioharnstoff
N-Ethylthioharnstoff
N-Cyanoacetylthioharnstoff
N-Allylthioharnstoff
o-Tolylthioharnstoff
N,N'-Butylenthioharnstoff
Thiazolidinthiol(2)
4-Thiazolinthiol(2)
Imidazolidinthiol(2) (N,N'-Ethylenthioharnstoff)
4-Methyl-2-pyrimidinthiol
2-Thiouracil
Saccharin, Natriumsalz

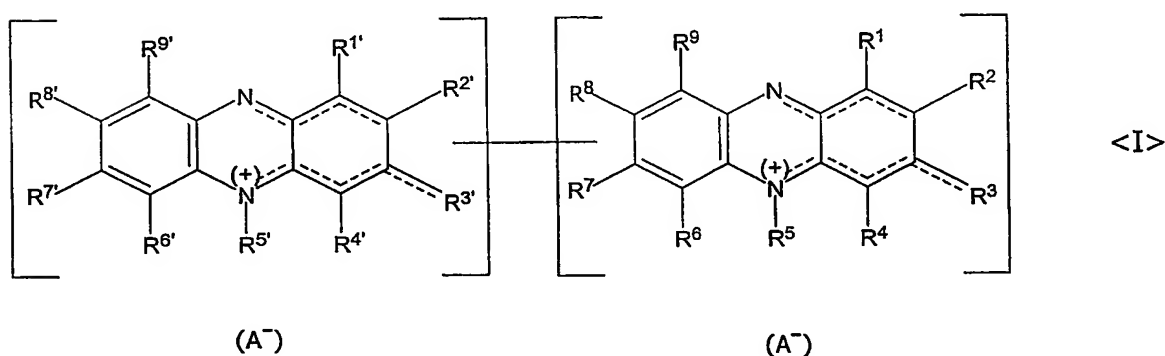
5

Tabelle 4: Polymere Stickstoffverbindungen

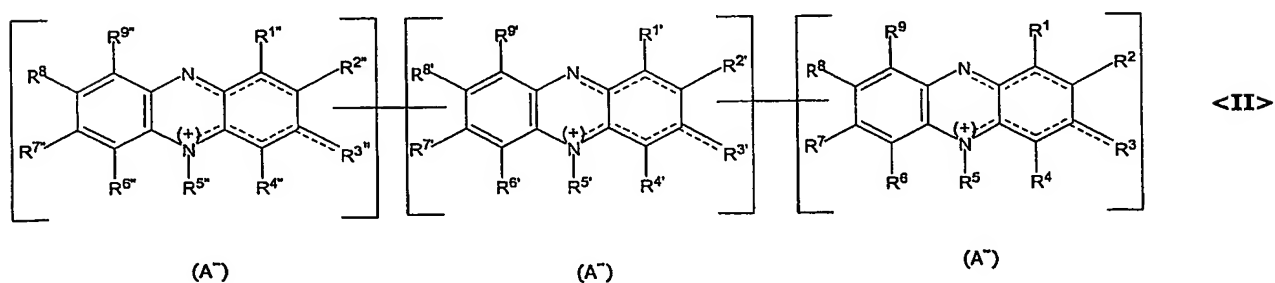
Polyethylenimin
Polyethylenimid
Polyacrylsäureamid
Polypropylenimin
Polybutylenimin
N-Methylpolyethylenimin
N-Acetylpolyethylenimin
N-Butylpolyethylenimin

Patentansprüche:

- 5 1. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen, enthaltend mindestens eine Phenaziniumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend zwei Monomereinheiten enthaltende Verbindungen gemäß der nachstehenden allgemeinen chemischen Formel <I>:

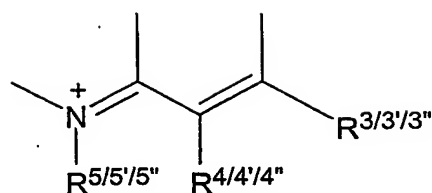


10 und drei Monomereinheiten enthaltende Verbindungen gemäß der nachstehenden allgemeinen chemischen Formel <II>:

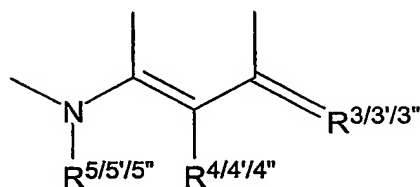


15 sowie weitere oligomere Phenaziniumverbindungen, wobei in den vorstehenden allgemeinen chemischen Formeln <I> und <II> die Struktureinheit  $N(R^{5/5'})CC(R^{4/4'})C(R^{3/3'})$  eine der folgenden

20 allgemeinen chemischen Formeln <IIIa> oder <IIIb> aufweist:



&lt;IIIa&gt;



&lt;IIIb&gt;

5 worin ferner

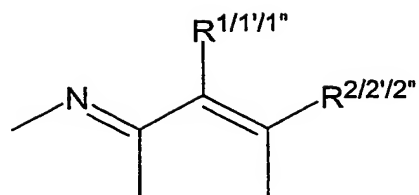
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}, R^{9'}, R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{6''}, R^{7''}, R^{8''}$  und  $R^{9''}$  unabhängig voneinander jeweils eine der Bedeutungen haben, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Wasserstoff, Halogen, Amino, OH, CN, SCN, SH, COOH, COO-Salz, COO-Ester,  $SO_3H$ ,  $SO_3$ -Salz,  $SO_3$ -Ester, niederes Alkyl, Aryl und Heteroaryl sowie eine einfache Bindung, die die einzelnen Monomereinheiten jeweils untereinander verbinden,

$R^5, R^{5'}$  und  $R^{5''}$  unabhängig voneinander jeweils dieselben Bedeutungen haben wie  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}, R^{9'}, R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{6''}, R^{7''}, R^{8''}$  und  $R^{9''}$  mit der Maßgabe, dass sie eine einfache Bindung nicht darstellen,

$R^2, R^{2'}, R^{2''}, R^3, R^{3'}$  und  $R^{3''}$  ferner auch ausgewählt sein können aus der Gruppe, umfassend Oxo, Imino und Methylen, mit der Maßgabe, dass eine mit Oxo, Imino oder Methylen substituierte Monomereinheit die Struktureinheit  $N(R^{5/5'/5''})CC(R^{4/4'/4''})C(R^{3/3'/3''})$  mit der allgemeinen chemischen Formel <IIIb> aufweist,

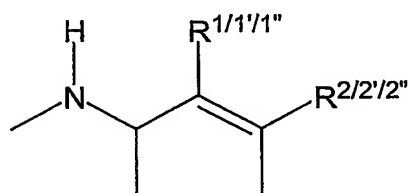
wobei die Struktureinheit  $NCC(R^{1/1'/1''})C(R^{2/2'/2''})$  dann, wenn  $R^2, R^{2'}, R^{2''}, R^3, R^{3'}$  und  $R^{3''}$  nicht Oxo, Imino oder Methylen sind, ferner eine der folgenden allgemeinen chemischen Formeln <IVa> oder <IVb> aufweist:





&lt;IVa&gt;

oder



&lt;IVb&gt;

wobei A<sup>-</sup> ein Säureanion ist und

wobei alle oligomeren Phenaziniumverbindungen mit einer der allgemeinen chemischen Formeln <I> und <II> in einem Anteil von mindestens 80 Mol.-% in dem Gemisch enthalten sind.

2. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>2''</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>3''</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>7'</sup>, R<sup>7''</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>8'</sup> und R<sup>8''</sup>, jeweils eine der Bedeutungen, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Halogen und Hydroxy, hat.

3. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>7''</sup> und R<sup>8''</sup>, in den oligomeren Phenaziniumverbindungen gemäß der allgemeinen chemischen Formel <II> jeweils eine der Bedeutungen, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Halogen und Hydroxy, hat.

4. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der

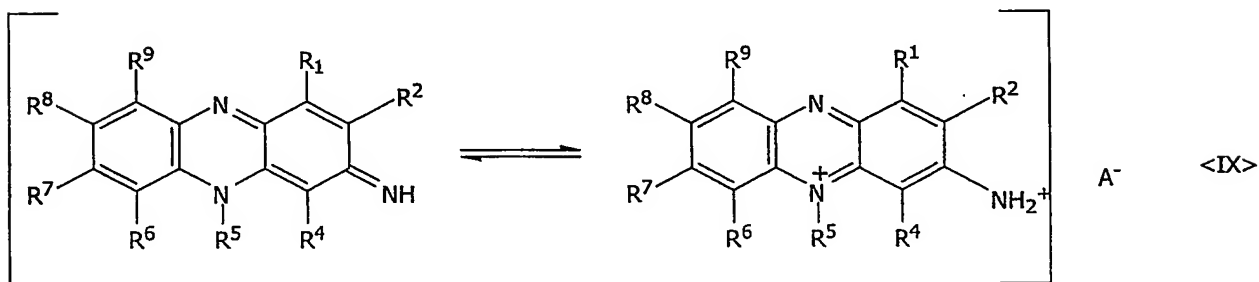
Reste, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend  $R^2$ ,  $R^{2'}$  und  $R^{2''}$ , für niederes Alkyl steht.

5. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass niederes Alkyl Methyl oder Ethyl ist.
6. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend  $R^7$ ,  $R^{7'}$  und  $R^{7''}$ , für ein alkyliertes Amin steht.
7. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das alkylierte Amin ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend N-Methylamin, N-Ethylamin, N,N-Dimethylamin und N,N-Diethylamin.
8. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend  $R^5$ ,  $R^{5'}$  und  $R^{5''}$ , für Methyl oder für ein Aryl steht.
9. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Aryl Phenyl oder Toly ist.
10. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Säureanion  $A^-$  ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Sulfat, Hydrogensulfat, Halogenid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Acetat, Trifluoracetat und Methansulfonat.

11. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomereinheiten in den Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend

- 5
- a) 7-N,N-Dimethylamino-3-hydroxy-2-methyl-5-phenyl-phenazinium
  - b) 3-Chlor-7-N,N-dimethylamino-5-phenyl-phenazinium
  - c) 8-Dimethylamino-10-phenyl-10H-phenazin-2-on
  - d) 2-N,N-Dimethylamino-10-phenyl-5,10-dihydrophenazin
  - e) 3-N-Ethylamino-7-hydroxy-5-phenyl-phenazinium
  - 10 f) 3-Chlor-7-N-ethylamino-5-phenyl-phenazinium
  - g) 3-Methyl-8-N-methylamino-10-phenyl-10H-phenazin-2-on
  - h) 7-N-Methylamino-2-methyl-5-phenyl-5,10-dihydrophenazin

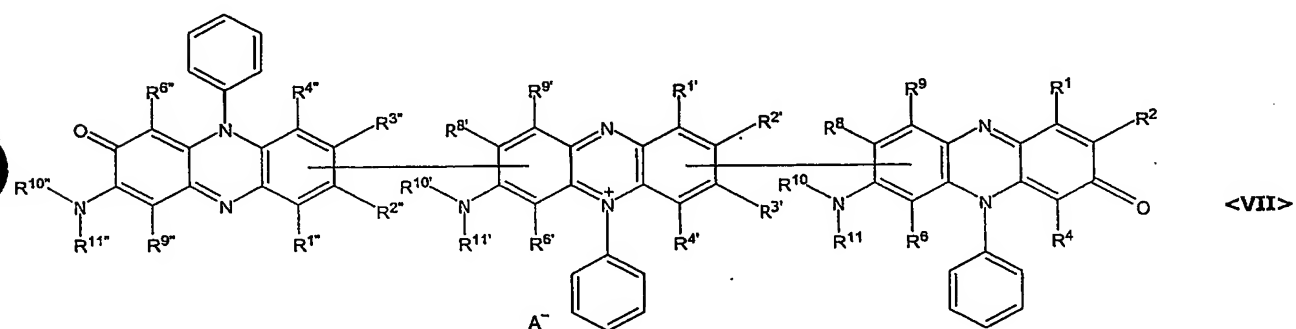
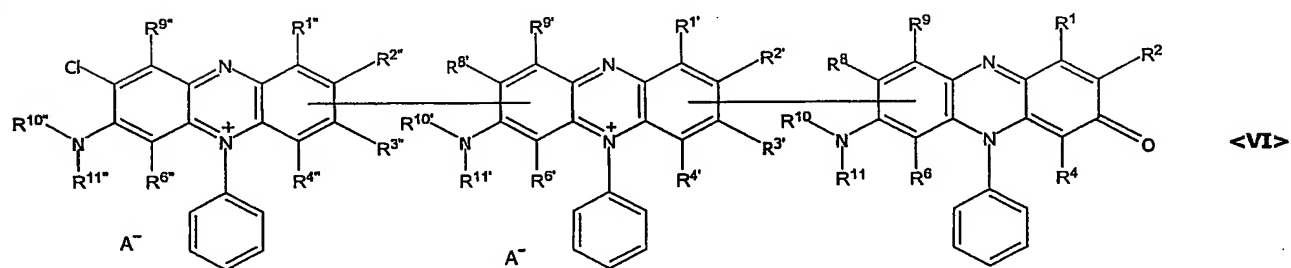
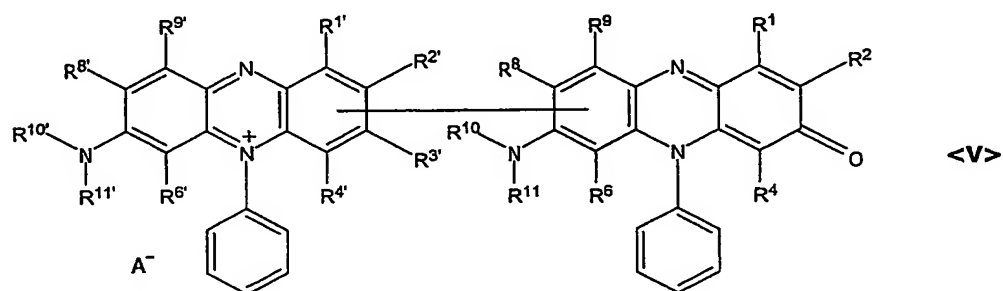
12. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch durch Diazotieren mindestens einer monomeren Phenaziniumverbindung mit folgender allgemeiner chemischer Formel <IX>:

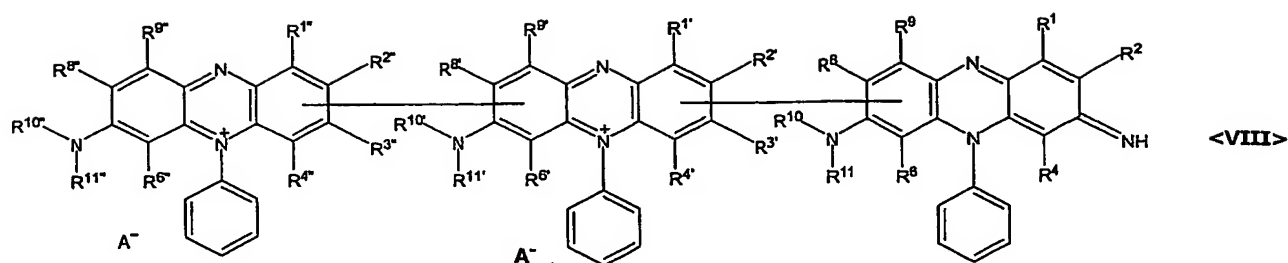


worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  dieselben Bedeutungen haben wie zuvor angegeben,

25 und Verkochen der entstandenen Diazoniumverbindungen in einer Einpotfreaktion hergestellt ist.

13. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen chemische Formeln haben, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend:





worin  $R^1, R^2, R^4, R^6, R^8, R^9, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{6'}, R^{8'}, R^{9'}, R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{6''}, R^{8''}$  und  $R^{9''}$  die vorgenannten Bedeutungen haben und worin  $R^{10}, R^{11}, R^{10'}, R^{11'}$  und  $R^{11''}$  für Wasserstoff oder niederes Alkyl stehen.

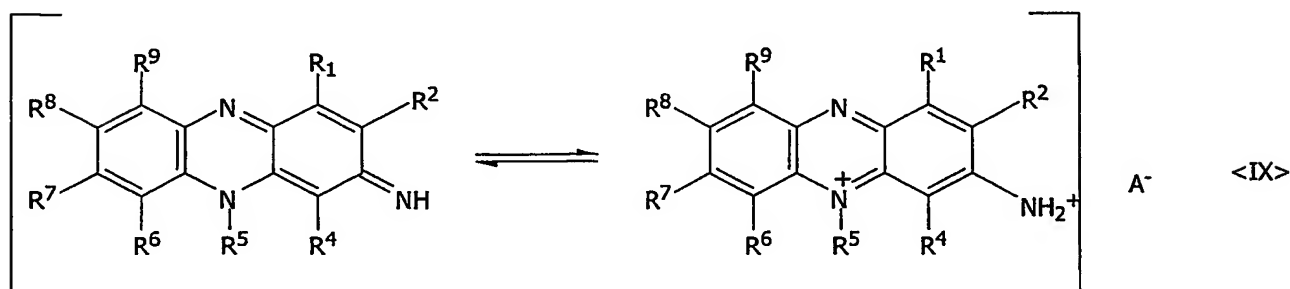
14. Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend:

- i. 3'-N,N-Dimethylamino-3,8'-dimethyl-8-(N-methylamino)-7'-oxo-10,5'-diphenyl-5',7'-dihydro-[2,2']biphenazinylium-chlorid
- ii. 3,8',8''-Trimethyl-8,3',3''-tris-(N-methylamino)-7''-oxo-10,5',5''-triphenyl-5',10',5'',7''-tetrahydro-[2,2';7',2'']terphenazin-10-ium-chlorid
- iii. 8,3'-Bis-(N,N-dimethylamino)-8'-methyl-7'-oxo-10,5'-diphenyl-5',7'-dihydro-[2,2']biphenazinylium-hydrogensulfat
- iv. 8,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-3,3'-dimethyl-10,10'-diphenyl-[2,2']biphenazinylium-tetrafluoroborat
- v. 8,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-10,10'-diphenyl-3-methyl-[2,2']biphenazinylium-tetrafluoroborat
- vi. 3,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-8,3'-dimethyl-5,10'-diphenyl-7-hydroxy-[2,2']biphenazinylium-tetrafluoroborat
- vii. 3,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-8,3'-dimethyl-5,10'-diphenyl-7-hydroxy-[2,2']biphenazinylium-chlorid
- viii. 3,8',8''-Tris-(N,N-dimethylamino)-8-methyl-5,10',10''-triphenyl-[2,2';7',2'']terphenazin-5,10',10''-ium-tetrafluoroborat

- ix. 8'-N,N-Diethylamino-8-N,N-dimethylamino-3-methyl-10,10'-diphenyl-[2,2']biphenaziny-10,10'-ium-sulfat
- x. 8'-N,N-Diethylamino-3-N,N-dimethylamino-7-hydroxy-8-methyl-5,10'-diphenyl-[2,2']biphenaziny-6,10'-ium-sulfat
- 5 xi. 8,3',3''-Tris-(N,N-dimethylamino)-7''-oxo-10,5',5''-triphenyl-5',10',5'',7''-tetrahydro-[2,2';7',2'']terphenazin-10-ium-hydrogensulfat
- xii. 3,8'-Bis-(N,N-diethylamino)-7-hydroxy-5,10'-diphenyl-[2,2']biphenaziny-6,10'-ium-sulfat
- xiii. 7-Chlor-3,8'-bis-(N,N-dimethylamino)-5,10'-diphenyl-8-methyl-[2,2']biphenaziny-5,10'-ium-chlorid
- 10 xiv. 7-Chlor-3,8'-bis-(N,N-dimethylamino)-8,3'-dimethyl-5,10'-diphenyl-[2,2']biphenaziny-5,10'-ium-chlorid
- xv. 7-Chlor-3,8'-bis-(N,N-dimethylamino)-5,10'-diphenyl-[2,2']biphenaziny-5,10'-ium-chlorid
- 15 xvi. 7-Chlor-3,8',8''-tris-(N,N-dimethylamino)-8,3'-dimethyl-5,10',10''-triphenyl-[2,2';7',2'']terphenaziny-5,10',10''-ium-chlorid
- xvii. 7-Chlor-8,1'-dimethyl-8'-N,N-dimethylamino-5,10'-diphenyl-[2,2']biphenaziny-5,10'-ium-chlorid
- xviii. 8,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-10,10'- dimethyl -[2,2']biphenaziny-10,10'-ium-hydrogensulfat
- 20 xix. 8,3',3''-Tris-(N,N-dimethylamino)-7''-oxo-10,5',5''-triphenyl-5'',7''-dihydro-[2,2';7',2'']terphenazin-10,5'-ium-hydrogensulfat
- xx. 8,3',3''-Tris-(N,N-dimethylamino)-8-methyl-5,10',10''-triphenyl-[2,2';7',2'']terphenazin-5,10',10''-ium-tetrafluoroborat
- 25 xxi. 8,8'-Bis-(N,N-dimethylamino)-10,10'diphenyl-[2,2']biphenaziny-10,10'-ium-tetrafluoroborat
- xxii. 8,8'-Bis-(N-methylamino)-3-chlor-10,10'-diphenyl-[2,2']biphenaziny-10,10'-ium-chlorid
- xxiii. 3,3',3''-Tris-(N-methylamino)-8''-chlor-5,5',5''-triphenyl-[8,2';8',7'']terphenazin-5,5',5''-ium-chlorid.
- 30

15. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches oligomerer Phenaziniumverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 – 14, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Eintopfreaktion mindestens eine monomere Phenaziniumverbindung mit folgender allgemeiner chemischer Formel <IX>:

5



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  dieselben Bedeutungen haben wie zuvor angegeben,

10

diazotiert und dabei entstandene Diazoniumverbindungen zu dem Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen verkocht werden.

15

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die monomeren Phenaziniumverbindungen mit der allgemeinen chemischen Formel <IX> ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend Safraninfarbstoffe, in denen  $R^1$ ,  $R^4$ ,  $R^6$  und  $R^9$  jeweils für Wasserstoff,  $R^5$  für Phenyl und  $R^7$  für  $NR^{10}R^{11}$  stehen, wobei  $R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander jeweils eine der vorgenannten Bedeutungen haben.

20

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Safranin oder das Gemisch der Safranine

a) in Mineralsäure suspendiert und

25

b) mit einem Nitrit oder mit Nitrosylschwefelsäure bei einer Temperatur von mindestens 15°C versetzt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Mineralsäure ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Salzsäure, Schwefelsäure, Tetrafluorborsäure, Hexafluorphosphorsäure, Phosphorsäure, Bromwasserstoffsäure und deren Gemische untereinander.

5

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 - 18, dadurch gekennzeichnet, dass die entstandenen Diazoniumverbindungen in Gegenwart eines Katalysators aus Metallen, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Kupfer, Nickel, Palladium und Eisen oder Verbindungen dieser Metalle, oder aus Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Alkalixanthogenerate, Alkalithiocyanate und Alkaliselenocyanate, verkocht werden.

10

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend Oxide, Halogenide und Pseudohalogenide der Metalle.

15

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator pulverförmig ist.

20

22. Saures Bad zur elektrolytischen Abscheidung eines Kupferniederschla-  
ges, enthaltend oligomere Phenaziniumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomeren Phenaziniumverbindungen als Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 - 14 enthalten sind.

25

23. Saures Bad nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch der oligomeren Phenaziniumverbindungen in einer Konzentration von 0,00005 - 0,1 g/l enthalten ist.

30

24. Saures Bad nach einem der Ansprüche 22 und 23, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Stickstoff enthaltende Schwefelverbindungen und polymere Stickstoffverbindungen, enthalten sind.



25. Saures Bad nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Stickstoff enthaltenden Schwefelverbindungen und die polymeren Stickstoffverbindungen zusammen in einer Konzentration von 0,0001 – 0,50 g/l enthalten sind.

5

26. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags, bei dem ein Werkstück und eine Anode in Kontakt mit einem Bad gebracht werden, enthaltend Kupferionen und das Gemisch nach einem der Ansprüche 1 – 14, und ein elektrischer Stromfluss zwischen dem Werkstück und der Anode erzeugt wird.

10

27. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 26 zur Abscheidung eines hochglänzenden, eingeebneten Kupferniederschlags zur Erzeugung dekorativer Oberflächen.

15

28. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 26 zur Erzeugung eines Kupferniederschlags auf mit Mikrosacklöchern versehenen Leiterplatten.

20

29. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 26 zur Erzeugung eines Kupferniederschlags auf mit Vertiefungen mit hohem Aspektverhältnis versehenen Halbleitersubstraten.

**Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen und dessen Herstellungsverfahren, saures Bad zur elektrolytischen Abscheidung eines Kupferniederschlags, enthaltend die oligomeren Phenaziniumverbindungen, sowie Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags mit einem das Gemisch enthaltenden Bad**

**Zusammenfassung:**

Zur reproduzierbaren Herstellung besonders gleichmäßiger und brillanter, d.h. hochglänzender, sowie eingeebneter und duktiler Kupferüberzüge wird ein Verkupferungsbad eingesetzt, das ein Gemisch oligomerer Phenaziniumverbindungen als Additiv enthält. Das Gemisch enthält mindestens eine Phenaziniumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend zwei Monomereinheiten enthaltende Verbindungen und drei Monomereinheiten enthaltende Verbindungen gemäß den in den Patentansprüchen und der Beschreibung angegebenen allgemeinen chemischen Formeln <I> und <II>, sowie weitere oligomere Phenaziniumverbindungen.

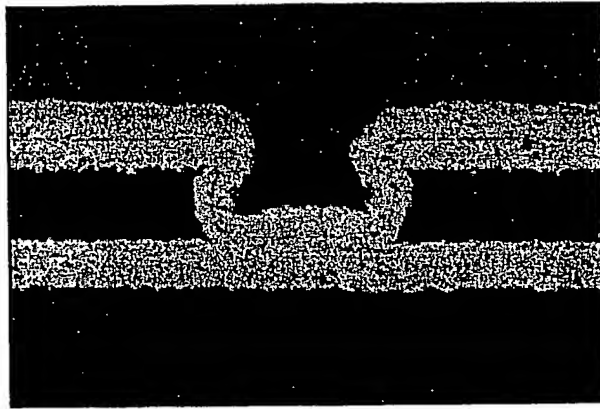


Fig. 1

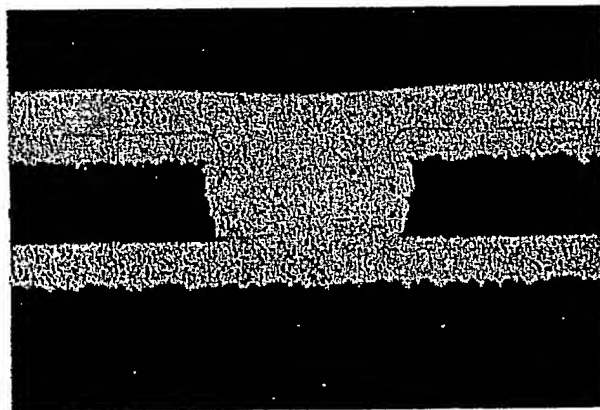


Fig. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant:

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**